

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Хіміко-технологічний факультет

(повна назва інституту/факультету)

Кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів

(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри
_____ Т. В. Бойко
(підпис)
“ ” _____ 2018 р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра**

зі спеціальності **151 Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології**
Спеціалізація **Комп'ютерно-інтегровані технології сталих хімічних
виробничих комплексів**

на тему: Рішення зворотної задачі хімічної кінетики на прикладі гетерогенного
процесу отримання вуглеводневого палива по схемі Фішера-Тропша

Виконав: студент VI курсу, групи ХА-61м
(шифр групи)

_____ **Захарчук Юрій Миколайович**

(прізвище, ім'я, по батькові)

_____ (підпис)

Науковий керівник: доц. каф. КХТП, к.т.н., доц. Безносик Ю. О.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

Рецензент: _____

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних посилань.
Студент _____
(підпис)

Київ – 2018 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»**

Факультет _____ хіміко-технологічний _____
(повна назва)

Кафедра _____ кібернетики хіміко-технологічних процесів _____
(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою

Спеціальність _____ 151 Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології _____
(код і назва)

Спеціалізація Комп'ютерно-інтегровані технології сталих хімічних виробничих комплексів

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Т. В. Бойко
(підпис)

«___» _____ 20__ р.

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту**

_____ Захарчуку Юрію Миколайовичу _____
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Рішення зворотної задачі хімічної кінетики на прикладі гетерогенного процесу отримання вуглеводневого палива по схемі Фішера-Тропша _____,

науковий керівник дисертації Безносик Юрій Олександрович, к.т.н., доц. _____,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «23» квітня 2018 р. №1208-с.

2. Термін подання студентом дисертації _____

3. Об'єкт дослідження: гетерогенно-каталітичний процес отримання вуглеводневого палива з синтезу газу по схемі Фішера-Тропша.

4. Предмет дослідження: комп'ютерно-інтегровані технології моделювання каталітичних процесами добування вуглеводного палива з синтезу газу за механізмом Фішера-Тропша.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: спроектувати та програмно реалізувати модель для розрахунку зворотної задачі хімічної кінетики для процесу Фішера-Тропша; розробити програму для розрахунку констант швидкості реакцій для

процесу Фішера-Тропша; провести перевірку роботи програми; провести моделювання процесу Фішера-Тропша з використанням знайдених кінетичних констант.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: електронна презентація у середовищі MS PowerPoint.

7. Орієнтовний перелік публікацій: Процес Фішера-Тропша; Синтез органічних сполук на основі синтезу газу; Хімія синтезу рідкого палива; Моделювання процесів хімічної кінетики; Рішення зворотних задач в хімічній кінетиці; Синтез та аналіз математичних моделей кінетики хімічних реакцій.

8. Дата видачі завдання 01 вересня 2016 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Розробка календарного плану	11.09.2016	
2	Літературні пошуки, постановка задачі розв'язку зворотної задачі кінетики	12.09.2016 – 20.09.2017	
3	Пошук літературних джерел стосовно процесу Фішера-Тропша	12.09.2016 – 20.09.2017	
4	Вивчення та підготовка установки для проведення експерименту	03.03.2017 – 10.02.2018	
5	Проведення натурних експериментів в Інституті Фізичної Хімії	10.10.2017 – 10.02.2018	
6	Аналіз та опрацювання даних, отриманих в експерименті	05.02.2018 – 14.02.2018	
7	Складання математичної моделі рішення зворотної задачі	10.02.2017 – 23.02.2018	
8	Розробка програми для рішення зворотної задачі хімічної кінетики	23.02.2018 – 15.03.2018	
9	Аналіз отриманих результатів	07.03.2018 – 15.03.2018	
10	Написання пояснювальної записки	15.03.2018 – 10.04.2018	
11	Підготовка доповіді та створення презентації на захист роботи	07.04.2018 – 10.04.2018	
12	Попередній захист магістерської дисертації	11.05.2018	

Студент

(підпис)

Ю. М. Захарчук

Науковий керівник дисертації

(підпис)

Ю. О. Безносик

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація містить: 115 сторінок, 18 рисунків, 16 таблиць, 1 додаток, 21 джерело за переліком посилань.

РІШЕННЯ ЗВОРотної ЗАДАчі КІНЕТИКИ, ДОСЛІДЖЕННЯ, ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ, ПРОЦЕС ФІШЕРА-ТРОПША, ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЇ, КІНЕТИКА, НАФТОХІМІЧНА ПРОМИСЛОВІСТЬ

Об'єкт дослідження – гетерогенно-каталітичний процес отримання вуглеводневого палива з синтез газу по схемі Фішера-Тропша.

Ціль роботи – розроблення програмного забезпечення для вирішення зворотної задачі хімічної кінетики для процесів синтезу вуглеводневого палива з синтез газу.

Методи дослідження – моделювання процесу синтезу вуглеводневого палива з синтез газу за схемою Фішера-Тропша на основі експериментальних даних, отриманих внаслідок натурного експерименту.

Дослідження проводилися на експериментальній установці, яка знаходиться в Інституті Фізичної Хімії ім. Л.В. Писаржевського, і яка включає в себе проточний реактор з нерухомим шаром каталізатору.

Результатом даної роботи є програмний продукт, який можна використовувати для обрахунку кінетики перебігу процесу, та розрахунку констант швидкості реакції.

Практичне значення отриманих результатів. Результати даної роботи можна використовувати в нафтохімічній промисловості для моделювання процесу Фішера-Тропша, та знаходження рішення зворотної задачі хімічної кінетики для даного процесу.

Актуальність роботи. Аналіз енергетичного ринку показав, що через наближення проблеми енергетичної кризи, провідні компанії світу в останні роки досить сильно зацікавилися в дослідженні альтернативних джерел енергії та палива, тому вивчення даного процесу є актуальною проблемою на сьогоднішній день.

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация содержит: 115 страниц, 18 рисунков, 16 таблиц, 1 приложение, 21 источник.

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ КИНЕТИКИ, ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ, ПРОЦЕСС ФИШЕРА-ТРОПША, СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ, КИНЕТИКА, НЕФТЕХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Объект исследования – гетерогенно-каталитический процесс получения углеводородного топлива из синтез газа по схеме Фишера-Тропша.

Цель работы – разработка программного обеспечения для решения обратной задачи химической кинетики для процессов синтеза углеводородного топлива из синтез газа.

Методы исследования – моделирование процесса синтеза углеводородного топлива из синтез газа по схеме Фишера-Тропша на основе экспериментальных данных, полученных в результате натурного эксперимента.

Исследования проводились на экспериментальной установке, которая находится в Институте физической химии им. Л.В. Писаржевского, и которая включает в себя проточный реактор с неподвижным слоем катализатора.

Результатом данной работы является программный продукт, который можно использовать для расчета кинетики протекания процесса, и расчета констант скорости реакции.

Практическое значение полученных результатов. Результаты данной работы можно использовать в нефтехимической промышленности для моделирования процесса Фишера-Тропша, и нахождения решения обратной задачи химической кинетики для данного процесса.

Актуальность работы. Анализ энергетического рынка показал, что из-за приближения проблемы энергетического кризиса, ведущие компании мира в последние годы довольно сильно заинтересовались в исследовании альтернативных источников энергии и топлива, поэтому изучение данного процесса является актуальной проблемой на сегодняшний день.

SUMMARY

Master's graduate work consist of 115 pages, 18 figures, 16 tables, 1 addition, 21 references.

SOLVING THE REVERSE PROBLEM OF KINETICS, RESEARCH, SOFTWARE, FISHER-TROPSH PROCESS, REACTION RATE, KINETICS, PETROCHEMICAL INDUSTRY

The object of the study is the heterogeneous-catalytic process of production of hydrocarbon fuels from syngas in the Fischer-Tropsch scheme.

The aim of the work is the development of software for solving the inverse problem of chemical kinetics for the processes of synthesis of hydrocarbon fuels from syngas.

Research methods - simulation the process of synthesis of hydrocarbon fuels from the syngas by the Fisher-Tropsch scheme based on experimental data, which obtained as the results of a field experiment.

The research on an experimental plant, which is located in the Institute of Physical Chemistry. L.V. Pisarzhevsky, and which includes a fixed-bed flow reactor was carry out.

The result of this work is a software product for calculate the process kinetics, and reaction rate constants.

The practical value of the results. The results of this work in the petrochemical industry to model the Fisher-Tropsch process, and finding solution for the inverse problem of chemical kinetics for this process can be used.

Urgency of work. The analysis of the energy market showed that due to the approach of the energy crisis, the leading companies in the world in recent years are very interested in the study of alternative sources of energy and fuel, so research this process is an urgent problem for today.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	9
ВСТУП.....	10
Постановка задачі.....	17
1 РІШЕННЯ ПРЯМОЇ І ОБЕРНЕНОЇ ЗАДАЧІ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ	19
1.1 Постановка рішення оберненої задачі хімічної кінетики	19
1.2 Особливості оберненої задачі	23
1.3 Методи визначення порядку реакції і кінетичних констант з експериментальних даних	26
1.4 Висновки за розділом	28
2 ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ПРОЦЕСУ ФІШЕРА-ТРОПША	30
2.1 Історія розвитку і сучасний стан процесу	31
2.2 Опис процесу	34
2.3 Каталізатори процесу.....	36
2.4 Носії	38
2.5 Промотори.....	40
2.6 Механізм синтезу вуглеводнів із CO та H ₂	42
2.7 Механізми утворення вуглеводневого ланцюга	45
2.8 Кінетика синтезу Фішера-Тропша	48
2.8 Реактори процесу	49
2.9 Висновки за розділом	50
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ФІШЕРА-ТРОПША	51
3.1 Опис експериментальної установки.....	51
3.2 Перший експеримент	52
3.3 Другий експеримент	58
3.4 Висновки за розділом	62
4 ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ	63
4.1 Прийняті допущення при моделюванні.....	63
4.2 Вирішення зворотної задачі хімічної кінетики	63
4.3 Розрахунок кількості продуктів реакції.....	65
4.4 Приклад розрахунку кількості продуктів реакції	68
4.5 Висновки за розділом	70

5 РОЗРОБКА ПРОГРАМНОГО ПРОЕКТУ	72
5.1 Рішення зворотної задачі по отриманим експериментальним даним	72
5.2 Структура обчислювального модуля	74
5.3 Інструкція користувачу програмного модуля	82
5.4 Аналіз отриманих результатів	86
5.5 Висновки за розділом	90
ВИСНОВКИ.....	91
ПЕРЕЛІК ПОСЛАНЬ.....	94
Додаток А.....	96

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Молярна швидкість газової суміші (моль/с)

Об'єм (мл, л, м³)

Швидкість / константа швидкості реакції (1/с)

Енергії активації прямої і зворотної реакцій, (ккал/моль)

Температура (К, °С)

Тиск (атм, МПа, бар)

Енергія, що виділяється внаслідок реакції (кДж/кмоль)

Питома поверхня каталізатору (м²/г)

Довжина (м)

Діаметр частинок (нм)

Маса речовини (г)

Час (хв, год)

Пористість (см³/г)

Швидкість газового потоку (см³/хв, мл/хв)

Об'ємна швидкість газового потоку (год⁻¹, л/год.)

ВСТУП

На сьогоднішній день наше життя досить сильно залежить від нафти. З нафти виробляється велика кількість нафтохімічних продуктів і продуктів їх переробки, таких як пластмаси, миючі засоби, синтетичні волокна, які настільки глибоко проникли в наш побут, що ми часто навіть не замислюємося про їх походження.

Слід відмітити, що загальне споживання нафти збільшується з кожним роком, оскільки зростає чисельність населення і збільшується споживання на душу населення. Темпи відкриття нових родовищ нафти і газу наближаються до моменту, коли обсяг споживання перевищить обсяг приросту сировинних ресурсів. Це означає, що приріст запасів нафти вже не покриває її споживання.

Крім розширення сировинної бази за рахунок нетрадиційних джерел енергії, необхідно розробляти і вдосконалювати вже наявні процеси отримання компонентів моторних палив і основних нафтохімічних продуктів.

Найбільш значущим і перспективним варіантом отримання цих продуктів є синтез Фішера-Тропша. Незважаючи на те, що з моменту відкриття пройшло вже майже сто років, даний метод виробництва синтетичних вуглеводнів привертає увагу дослідників і технологів у зв'язку з можливістю отримання моторних палив і цінних нафтохімічних продуктів (важкі воски, мастила, олефіни, і т.д.).

Зі зменшенням запасів світової нафти, людство почало шукати альтернативні джерела для отримання палива, об'єми виробництва яких зростають щороку. Такою альтернативою може бути синтез суміші вуглеводнів за схемою Фішера-Тропша.

Це важлива технологія, спрямована на перетворення вугілля, природного газу або біомаси в цінні продукти, такі як моторні палива або сировина для нафтохімії [1, 2].

Але даний процес являється досить складним і маловивченим. Тому вивчення кінетики процесу та рішення зворотної задачі хімічної кінетики являється актуальною задачею на сьогоднішній день.

Предметом хімічної кінетики є вивчення закономірностей протікання хімічних реакцій в часі. Різноманіття завдань, що вирішуються методами хімічної кінетики, засноване на складанні та аналізі математичного опису протікання реакції в часі, так званої математичної або кінетичної моделі.

Кінетична модель відображає зв'язок основних показників реакції, таких як концентрацій реагуючих речовин або величин їм відповідних (кількостей, парціальних тисків ітд.), швидкість реакції, ступінь перетворення ітд. згодом протікання реакції, включає параметри реакційної системи, такі як температура, склад, тиск ітд.

Кінетична модель реакції, може використовуватися для вирішення прикладних завдань (наприклад, пошук оптимальних умов протікання реакції) і теоретичних завдань дослідження механізму хімічного перетворення. У загальному випадку кінетична модель являє собою систему диференціальних балансових рівнянь виду

$$VdC_i = F_{i0}dt - F_i dt + R_i Vdt \quad (1)$$

де V – реакційний об'єм (каталізатора, рідкої фази в гомогенному гомофазному процесі); C_i – концентрація i -го компонента в реакційному об'ємі; F_{i0} , F_i – молярні потоки i -го компонента на вході і виході з реакційного об'єму; R_i - швидкість реакції по i -й речовині; t - поточний час.

Поділивши всі члени рівняння балансу на Vdt , і маючи на увазі, що $F_i = C_i \cdot W$, де W – об'ємна швидкість потоку, прийнята постійною від входу до виходу з реакційного об'єму, отримаємо:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{\bar{t}} (C_{i0} - C_i) + R_i \quad (2)$$

де: C_i^0 , C_i – початкова і поточна концентрації реагуючих речовин, $t = V/W$ – середній час перебування реагує потоку в реакційному обсязі, R_i – швидкість реакції по i -й речовині.

Для відкритого реактора ідеального змішування в стаціонарному режимі система трансформується в алгебраїчну:

$$\frac{1}{\bar{t}}(C_{i0} - C_i) + R_i = 0 \quad (3)$$

для закритого реактора і для відкритого реактора ідеального витіснення – в систему диференціальних рівнянь:

$$\frac{dC_i}{dt} = R_i \quad (4)$$

У цих рівняннях швидкість реакції по кожній речовині записується у вигляді кінетичного рівняння, що представляє собою зв'язок швидкості з параметрами реакційної системи, в першу чергу з концентраціями речовин і з температурою (через константу швидкості):

$$R_i = f(C_i, k_j(T), \dots) \quad (5)$$

Для хіміка-дослідника саме кінетичне рівняння є змістовною частиною кінетичної моделі, яка визначає механізм хімічного перетворення. Практичні завдання, пов'язані з математичним моделюванням кінетики реакції зазвичай діляться на дві групи.

Якщо відома структура кінетичного рівняння і визначені його параметри, рішення рівнянь кінетичної моделі дозволяє отримати повний набір розрахункових залежностей, необхідних для аналізу протікання реакції. Зазвичай це називають рішенням прямої задачі хімічної кінетики. Якщо мати на увазі чисельне рішення рівнянь моделі, то виконання цього завдання зазвичай не представляє особливих труднощів.

При цьому вирішується система звичайних нелінійних диференціальних рівнянь з заданими початковими умовами, тобто завдання Коші. Рішення таких систем проводять методами Ейлера, Ейлера-Коші, Рунге-Кутта, Кутта-Мерсона та ін. в залежності від необхідної точності [3].

Значно складнішою є рішення оберненої задачі хімічної кінетики – визначення структури і параметрів кінетичної моделі на основі експериментально отриманих залежностей, що характеризують протікання реакції. Окремим випадком оберненої задачі є задача про знаходження констант швидкості з залежностей концентрацій речовин від часу при відомому механізмі.

Слід також зазначити, що універсального методу розв'язання оберненої задачі не існує. Її рішення найчастіше знаходять, перебираючи за певним алгоритмом серію прямих завдань і мінімізуючи обраний критерій відхилення розрахункових і експериментальних даних.

Прямі завдання доводиться вирішувати, наприклад, при проектуванні хімічних реакторів, коли механізм реакції попередньо вивчений. Обернені задачі доводиться вирішувати, наприклад, при вивченні механізмів хімічних реакцій.

На сучасному етапі великою популярністю користується генетичний алгоритм, основу якого складає запозичена з біології ідея селекції. Незважаючи на те що збіжність генетичного алгоритму теоретично не обґрунтована, його практичне застосування у всіх відомих випадках приводило до позитивних результатів [4].

На сьогоднішній день промислова реалізація синтезу Фішера-Тропша, як правило, являє собою проекти GTL (gas-to-liquids), спрямовані на отримання рідких вуглеводнів, в першу чергу, паливних фракцій. Такі проекти зосереджені в країнах Близького Сходу, сумарні інвестиції яких здійснені в цьому регіоні становлять близько 2 млрд доларів. На другому і третьому місцях стоять держави Латинської Америки та Східної Азії (приблизно по 1 млрд доларів).

Завдяки можливостям, які відкриває GTL-технологія для освоєння газових ресурсів планети, ця область переживає зараз період бурхливого розвитку – щорічно публікуються сотні статей і оглядів, збираються спеціалізовані конференції.

Найбільші нафтовидобувні і нафтопереробні компанії – ExxonMobil, Shell, ConocoPhillips, Chevron, Statoil, Syntroleum і інші – мають власні проекти GTL на різних стадіях реалізації, від дослідних установок до діючих підприємств. Можна припустити, що в найближчому майбутньому значна частка видобутого в світі природного газу буде перероблятися в синтетичні вуглеводні [5].

Процес Фішера-Тропша — це добре продумана технологія, яка вже застосована у великих масштабах, хоча її поширенню заважають високі капітальні витрати, високі витрати на експлуатацію та ремонт і відносно низькі ціни на сиру нафту. Зокрема, використання природного газу як вихідної сировини стає доцільним, коли використовується «stranded gas», тобто джерела природного газу розташовані далеко від основних міст, які недоцільно експлуатувати зі звичайними газопроводами і технологією LNG.

Існують великі запаси кам'яного вугілля, які можуть бути використані як джерело палива в міру виснаження запасів нафти. Так як у світі є великі запаси кам'яного вугілля, ця технологія може бути тимчасово використана, якщо нафта стане дорожче.

Поєднання газифікації біомаси і синтезу Фішера-Тропша — це багатообіцяючий спосіб виробництва поновлюваного або «зеленого» автомобільного палива. Синтетичне паливо, вироблене з вугілля, є конкурентоспроможним при ціні на нафту вище 40 дол за барель. Капітальні вкладення, які при цьому треба зробити, складають від 7 до 9 млрд дол за 80 тис. барелів потужностей з виробництва синтетичного палива з вугілля [6].

На основі висновків попередніх досліджень було прийнято рішення про дослідження процесу Фішера-Тропша з застосуванням Со каталізаторів. Головна ціль даної роботи – розглянути та дослідити кінетику процесу Фішера-Тропша.

Об'єкт дослідження – гетерогенно-каталітичний процес отримання вуглеводневого палива з синтезу газу по схемі Фішера-Тропша.

Ціль роботи – розроблення програмного забезпечення для вирішення зворотної задачі хімічної кінетики для процесів синтезу вуглеводневого палива з синтезу газу.

Методи дослідження – моделювання процесу синтезу вуглеводневого палива з синтезу газу за схемою Фішера-Тропша на основі експериментальних даних, отриманих внаслідок натурного експерименту.

Дослідження проводилися на експериментальній установці, яка знаходиться в Інституті Фізичної Хімії ім. Л.В. Писаржевського, і яка включає в себе проточний реактор з нерухомим шаром каталізатору.

Результатом даної роботи є програмний продукт, який можна використовувати для обрахунку кінетики перебігу процесу, та розрахунку констант швидкості реакції.

Результати даної роботи можна використовувати в нафтохімічній промисловості для моделювання процесу Фішера-Тропша, та знаходження рішення зворотної задачі хімічної кінетики для даного процесу.

Аналіз енергетичного ринку показав, що через наближення проблеми енергетичної кризи, провідні компанії світу в останні роки досить сильно зацікавилися в дослідженні альтернативних джерел енергії та палива, тому вивчення даного процесу є актуальною проблемою на сьогоднішній день.

На сьогоднішній день було проведено ряд експериментів для дослідження процесу Фішера-Тропша в Інституті Фізичної Хімії ім. Л. В. Писаржевського Національної Академії Наук України. Робота виконувалась згідно договору про науково-технічне співробітництво КПІ ім. Ігоря Сікорського та Інституту Фізичної Хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України.

За результатами даної роботи були опубліковані наступні роботи:

1. Захарчук Ю.М. Дослідження процесу Фішера-Тропша на полі- та монодисперсних наночастинках СО нанесених на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Ю. М. Захарчук // XLVIII конференція-конкурс молодих вчених і спеціалістів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України, 23 березня 2017 р. – Київ. – 2017. – с. 9-10.
2. Захарчук Ю.М. Дослідження впливу розміру частинок каталізатора на гідрування СО в процесі Фішера-Тропша / Ю. М. Захарчук, Ю. О. Безносик. // П'ятий том збірника тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», 26-28 квітня 2017 р. – Дніпро. – с. 17-18.
3. Захарчук Ю.М. Дослідження впливу на процес Фішера-Тропша розмірів частинок каталізатора / Ю. М. Захарчук, Ю. О. Безносик. // III Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів», 18-24 квітня 2017 р. – Рубіжне.
4. Захарчук Ю. М., Безносик Ю. О. Моделювання, дослідження та керування гетерогенним процесом отримання вуглеводневого палива по схемі Фішера-Тропша // VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 11 – 13 квітня 2018 р. – Київ.
5. Захарчук Ю. М., Безносик Ю. О. Дослідження та моделювання гетерогенного процесу отримання вуглеводневого палива за схемою Фішера-Тропша // Шоста міжнародна науково-практичної конференція на тему: «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку», 16-18 травня 2018 р. – Київ.

Також за результатами досліджень, було прийнято участь в наступних конференціях:

- XLVIII конференція-конкурс молодих вчених і спеціалістів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського, Національної академії наук України, яка проходила 23 березня 2017 року в місті Київ;
- VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, яка проходила 11 – 13 квітня 2018 року в місті Київ;
- Шоста міжнародна науково-практичної конференція на тему: «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку», яка проходила 16 – 18 травня 2018 року в місті Київ.

Постановка задачі

Синтез Фішера-Тропша є перспективним процесом в нафтохімії, що дозволяє через стадію отримання синтез-газу переробляти в цінні вуглеводні різні вуглецеві речовини. Такими можуть бути як природний і попутний гази, так і гази нафтопереробки, важкі нафтові залишки, вугілля, торф та ін.

Істотна частина сировини для даного процесу може припадати на частку низьконапірних свердловин і позабалансових родовищ, які не експлуатуються через неекономічність транспортування газу з цих родовищ в магістральний трубопровід високого тиску, що вимагало б попереднього спресовування газу, що є досить енерго- і капіталомістким процесом. Таких запасів у нас в країні налічується до 17% від загальних запасів газу. Технологія виробництва моторних палив за методом СФТ може базуватися на відносно низькому вихідному тиску газу (без його попереднього приведення до високого тиску).

Застосування цієї технології дасть величезну перевагу у вигляді значного розширення ресурсної бази природного газу за рахунок можливості автономного використання малоприбуткових родовищ і родовищ з падаючим видобутком газу.

Тому в даній роботі досліджується процес Фішера-Тропша на кобальтових каталізаторах. Головна ціль – дослідити кінетику процесу за різних експериментальних умовах.

Об’єкт дослідження – гетерогенно-каталітичний процес отримання вуглеводневого палива з синтез газу по схемі Фішера-Тропша.

Ціль роботи – розроблення програмного забезпечення для вирішення зворотної задачі хімічної кінетики для процесів синтезу вуглеводневого палива з синтез газу.

Методи дослідження – моделювання процесу синтезу вуглеводневого палива з синтез газу за схемою Фішера-Тропша на основі експериментальних даних, отриманих внаслідок натурного експерименту.

Дослідження проводилися на експериментальній установці, яка знаходиться в Інституті Фізичної Хімії ім. Л.В. Писаржевського, і яка включає в себе проточний реактор з нерухомим шаром каталізатору.

Результатом даної роботи є програмний продукт, який можна використовувати для обрахунку кінетики перебігу процесу, та розрахунку констант швидкості реакції.

Практичне значення отриманих результатів. Результати даної роботи можна використовувати в нафтохімічній промисловості для моделювання та дослідження процесу Фішера-Тропша, та знаходження рішення зворотної задачі хімічної кінетики для даного процесу за різних умов проведення реакції.

Актуальність роботи. На сьогодні рішення зворотної задачі для процесу Фішера-Тропша не існує, так як даний процес є складним і маловивченим. І тому дивлячись на тенденцію пошуку людством альтернативних джерел енергії та палива в останні роки, дана тема є актуальною на сьогодні.

1 РІШЕННЯ ПРЯМОЇ І ОБЕРНЕНОЇ ЗАДАЧІ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

1.1 Постановка рішення оберненої задачі хімічної кінетики

Математичний опис задач хімічної кінетики має вигляд системи звичайних нелінійних диференціальних рівнянь матеріального балансу:

$$\frac{dx_i}{d\tau} = \frac{F_i - x_i F_N}{N}, i = 1, \dots, I; F_i = \sum_{j=1}^J v_{ij} W_j;$$

$$W_j = w_j \frac{\xi}{N_0}; \frac{dN}{d\tau} = F_N = \sum_{j=1}^J \delta_j W_j; \delta_j = \sum_{i=1}^I v_{ij}, \quad (1.1)$$

$$w_j = k_j^0 * \exp\left(-\frac{E_j^-}{RT}\right) * \prod_{i=1}^M (x_i * N)^{|\alpha_{ij}|} - k_{-j}^0 * \exp\left(-\frac{E_j^+}{RT}\right) * \prod_{i=1}^M (x_i * N)^{|\beta_{ij}|}$$

з початковими умовами: при $\tau = 0$, $x_i(0) = x_{oi}$, $N = 1$. Тут: τ – час реакції, с; x_i – концентрації (мольні доли) речовин, що беруть участь в реакції; N і N_0 – молярна швидкість подачі газової суміші і її значення на вході, моль/с; $\xi = V/V_p$ – безрозмірний об'єм реактора, V , V_p – об'єм реакційної суміші і реактора, м³; I – кількість речовин, J – число стадій; v_{ij} – матриця стехіометричних коефіцієнтів; w_j – швидкість j -ої стадії, 1/с; E_j^- , E_j^+ – енергії активації прямої і зворотної реакцій, ккал/моль; R – газова константа, яка рівна 2 ккал/(кмоль*К); T – температура, К; α_{ij} – негативні елементи матриці (v_{ij}) , β_{ij} – позитивні елементи (v_{ij}) ; k_j^0 , k_{-j}^0 – предекспоненційні множники, 1/с.

До кінетичних параметрів відносяться значення кінетичних констант швидкостей стадій (k_j) і енергії активації стадій (E_j). Для знаходження кінетичних параметрів необхідно поставити і вирішити зворотну задачу кінетики. Після цього перевірити розрахунки можна розв'язавши пряму задачу хімічної кінетики з використанням отриманих даних [7].

Для процесів з простою реакцією, коли прийняте кінетичне рівняння має цілком певний порядок і легко інтегрується, визначення констант і перевірку

Тут можливе отримання нестійких рішень, аж до появи від'ємних значень x_{ij} . Це обумовлено насамперед відмінністю в величинах констант на 5-10 і більше порядків.

При вирішенні багатьох обернених задач дуже важливою проблемою є встановлення умов існування та єдиності розв'язку. Математично постановка проблеми про єдиності рішення задач пошуку констант може бути зведена до трактування задачі про єдиності рішення при знаходженні коренів системи спільних рівнянь.

Розглянемо систему рівнянь:

$$f_k(u_1, u_2, \dots, u_l) = 0 \quad (k = 0, 1, 2, \dots, m) \quad (1.5)$$

Допускаючи тільки що корені системи є дійсними. Поряд з іншими способами вирішення цієї системи, її можна вирішити, мінімізуючи функцію:

$$F = \sum_{k=1}^m [f_k(u_1, u_2, \dots, u_l)]^2 \quad (1.6)$$

яка представляє собою суму квадратів функції f_k . Якщо $m = l$, то при знаходженні рішення функції F приймає своє мінімальне значення - нуль. Якщо $m > l$, то мінімум функції не є нулем, і тоді рішення буде являти собою апроксимацію за способом найменших квадратів.

У першому випадку гіперповерхність функції F є унімодальною, тобто має тільки один екстремум, і, отже, рішення буде єдиним. У другому випадку поверхня, як правило, є мультимодальною, тобто має кілька локальних екстремумів, і, отже, обумовлює отримання кількох рішень.

Неважко побачити, що пошук мінімуму функції S суми квадратів різниць є завданням дуже близьким до розглянутої задачі пошуку коренів системи рівнянь (1.6) [1].

1.2 Особливості оберненої задачі

На відміну від прямої кінетичної задачі в зворотній задачі розраховуються кінетичні параметри реакційної системи (порядки реакцій, константи швидкостей окремих стадій, енергії активації) за експериментальними даними. У більш широкому сенсі метою розв'язання оберненої задачі є встановлення механізму складного хімічного процесу (обмовимося знову, що механізм розглядається в формально кінетичному сенсі, на відміну від механізму елементарного акту).

Математичне формулювання завдання полягає в наступному. Є серія кінетичних даних, отриманих в ході експерименту. Найчастіше – це набір значень поточних концентрацій реагуючих речовин і (або) продуктів реакції в певні моменти часу. Є також (або постулюється) кінетична схема процесу у вигляді сукупності передбачуваних елементарних стадій. Цією схемою відповідає певна математична модель, в яку входять константи швидкостей окремих стадій.

Необхідно таким чином розрахувати величини констант швидкостей, щоб вони задовольняли експерименту. Тут ми відразу натрапляємо на головну особливість обернених задач – вихідні дані отримані з досліду, отже, обов'язково містять помилки вимірювань.

У загальному випадку обробка експериментальних даних без застосування комп'ютерної техніки може бути вкрай трудомісткою або в принципі неможливою. У цьому розділі ми розглянемо основні підходи до вирішення обернених задач за допомогою математичних пакетів, спираючись в основному на можливості пакета Mathcad.

Відповідно до основних положень хімічної кінетики залежність концентрації C від часу t для i -го учасника реакції, що здійснюється при постійних об'ємі і температурі, можна передати рівнянням:

$$C_i(t) = C_{i0} + \sum_j v_{ij} k_j \varphi_j(t) \quad (1.7)$$

Де

$$\varphi_j(t) = \int_0^1 \prod_i C_i(t)^{n_{ij}} dt \quad (1.8)$$

У співвідношеннях (1.12) і (1.13): i - позначення компонента; j - позначення стадії; n – порядок реакції по компоненту; v - стехіометричний коефіцієнт; k - константа швидкості; C_{i0} – початкова концентрація.

Якщо з досвіду відомі набори даних, що містять концентрації компонентів $C_{i \text{ експ}}$ в різні моменти часу t_m , то загальний підхід до визначення невідомих констант базується на мінімізації функції S , що виражає суму квадратів відхилень експериментальних значень $C_{i \text{ експ}}$ від розрахованих $\varphi_j(t_m)$:

$$S(k_0, k_1, \dots, k_j) = \sum_{i=1}^K \sum_{m=1}^N [C_{i \text{ експ}} - C_i(t_m)]^2 \quad (1.9)$$

де N – кількість експериментальних даних для i -го компонента, K – кількість компонентів. Залежно від того, чи можуть функції $\varphi_j(t_m)$ бути представленими в аналітичному вигляді, виділимо два основних типи реалізації обчислень констант швидкостей.

Перший з них застосуємо до ситуацій, коли математична модель реакції інтегрується в квадратурі. Тоді функції $\varphi_j(t_m)$ і, відповідно, функції $C_i(t)$ задаються конкретними аналітичними виразами, за допомогою яких можна здійснити апроксимацію експериментального набору кінетичних даних. За результатами апроксимації розраховуються невідомі параметри, що входять в рівняння (1.7). У свою чергу, тут можна виділити два способи визначення параметрів апроксимації.

Перший і найбільш простий спосіб можна здійснити, якщо рівняння залежності $C_i(t)$ допускає запис у формі, що вказує на можливість лінеаризації кінетичних даних. Тоді вибираються відповідні лінеаризуючі координати для кінетичної кривої і будується відповідний графік прямої лінії.

Коректно побудований графік повинен задовольняти критерієм мінімальної суми квадратів відхилень, заданому рівнянням (1.9). Нахил прямої, як правило, визначається величинами тих чи інших кінетичних параметрів реакції. Лінійні форми багатьох кінетичних рівнянь були вже наведені при розгляді прямих кінетичних задач. Перевага цього способу вирішення полягає в тому, що він легко реалізується: практично всі математичні пакети передбачають наявність відповідних вбудованих функцій лінійної регресії. Крім того, обчислення за цим способом не вимагають попереднього визначення початкових наближень для шуканих параметрів.

Інший спосіб комп'ютерного розрахунку при наявності аналітичних виразів для інтегральних форм кінетичних рівнянь базується на застосуванні засобів нелінійної апроксимації, або засобів оптимізації. При цьому слід пам'ятати про те, що успіх остаточного розрахунку в істотному ступені може залежати від того, наскільки коректно обрані або побудовані початкові наближення.

Більш складно вирішити зворотну задачу, якщо математична модель реакції не інтегрується в квадратурі. Аналітичних виразів для функцій, що виражають залежності концентрації речовин від часу (або виражають будь-яку властивість системи, пропорційну концентрації), в цьому випадку не існує.

Однак і в таких ситуаціях для розв'язання оберненої задачі застосовні різні підходи, засновані на можливостях вбудованих функцій програм, призначених для математичних обчислень [2].

1.3 Методи визначення порядку реакції і кінетичних констант з експериментальних даних

Для реакцій порівняно простих типів можна привести деякі корисні прийоми, що дозволяють вирішувати зворотну кінетичну задачу. При цьому ми розглянемо тільки такі реакції, швидкість яких відповідає закону діючих мас:

$$W = k * C_A^{v_A} * C_B^{v_B} \quad (1.10)$$

Подібні рівняння отримуються для елементарних реакцій, а також для складних послідовних реакцій при стаціонарному режимі їх протікання. Тому розглянутий випадок представляє досить загальний інтерес.

Графічний метод. Зручним і надійним способом визначення порядку реакції і константи швидкості є побудова експериментальних даних в так званих спрямляючих координатах.

Наприклад, для реакції нульового порядку

$$C = C_0 - k_0 t \quad (1.11)$$

залежність C від t повинна випрямлятися в координатах $\{C, t\}$.

Для реакції першого порядку

$$C = C_0 * \exp(-k_1 * t) \Rightarrow \ln C = \ln C_0 - k_1 t \quad (1.12)$$

випрямляючими є координати $\{\ln C, t\}$.

Для реакції другого порядку при $C_A^{(0)} = C_B^{(0)}$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (1.13)$$

випрямляючими є координати $\{1/C, t\}$.

Для реакції n -го порядку при однакових початкових концентраціях

$$\frac{1}{C^{n-1}} = \frac{1}{C_0^{n-1}} + (n-1) * k_n t \quad (1.14)$$

випрямляючими є координати $\{1/C^{n-1}, t\}$.

Підстановка в формули. Якщо використовується правильне кінетичне рівняння, то константа швидкості, обчислена в будь-який момент реакції зі значень концентрацій, повинна бути постійною, тобто не повинна змінюватися у часі.

Метод характеристичних часів. З формули (1.12) ми знаємо, що для реакції першого порядку:

$$\tau = \frac{1}{k_1}; \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (1.15)$$

Для реакції другого порядку при $C_A = C_B$:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 * C_0} \quad (1.16)$$

Для реакції n -го порядку при однакових початкових концентраціях реагентів:

$$\tau_{1/2} = \frac{C^{n-1} - 1}{(n-1) * k_n * C_0^{n-1}} \quad (1.17)$$

Таким чином, із залежності $\tau_{1/2}$ від C_0 можна визначити порядок реакції і потім знайти константу швидкості.

Метод початкових швидкостей. Оскільки в початковий момент часу

$$W_0 = k * a^{v_A} * b^{v_B} * c^{v_C} * ... \quad (1.18)$$

де $a, b, c, ...$ - початкові концентрації, то навіть при складному кінетичному рівнянні можна визначити порядок по кожному з компонентів A, B і т. д., збільшуючи по черзі концентрації реагентів і визначаючи початкову швидкість реакції W_0 .

Метод псевдоізоляції. У систему додається великий надлишок одного або декількох реагентів, так щоб їх концентрація практично не змінювалася в ході реакції. Тоді порядок реакції по витрати реагентів можна визначити так само, як для простої реакції (наприклад, першого або другого порядку), або безпосередньо зі співвідношення:

$$\ln(W) = \text{const} + v_i * \ln(C_i) \quad (1.19)$$

Цей метод можна застосовувати спільно з методом початкових швидкостей, змінюючи початкову концентрацію тільки одного з речовин (наприклад, концентрацію a речовини A при одних і тих же значеннях b, c ітд.):

$$\ln(W_0) = \text{const} + v_A * \ln(a) \quad (1.20)$$

Визначивши порядок по кожному з речовин і знаючи їх концентрації, можна з значень W або W_0 знайти константу швидкості k .

Арреніусовський графік. Знаючи температурну залежність константи швидкості реакції, можна визначити енергію активації і передекспоненційний множник. Традиційним способом представлення результатів є побудова залежності константи швидкості від температури в координатах Арреніуса: $\ln(k) - 1/T$. Дійсно, логарифмуючи рівняння Арреніуса, отримуємо:

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E}{R} * \frac{1}{T} \quad (1.21)$$

Таким чином, апроксимуючи експериментальні дані в координатах Арреніуса лінійною залежністю, за нахилом визначаємо енергію активації реакції E , а по відрізку, що відсікається – передекспоненційний фактор k_0 [8].

1.4 Висновки за розділом

У загальному випадку задача пошуку констант зводиться до задачі підгонки математичної моделі швидкості реакції під експериментально отриману кінетичну криву або її окремих точок. Такі завдання визначення коефіцієнтів диференціального рівняння (звичайних або часткових похідних) по

деяким відомим функціоналом його рішення, отримали назви обернених задач математичної фізики.

На відміну від звичайних завдань для диференціальних рівнянь, коли рівняння задано, а потрібно знайти його рішення при деяких початкових і граничних умовах, в зворотних задачах це рішення задано.

Задача зворотної кінетики являється нетривіальною задачею, тобто зазвичай для кожного процесу вирішується окремо, і для багатьох процесів вона являється нерозв'язаною.

В даній роботі розглянуто рішення зворотної задачі хімічної кінетики на прикладі процесу Фішера-Тропша, так як даний процес може забезпечити людство альтернативним джерелом палива, та є слабо вивченим на сьогоднішній день.

2 ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ПРОЦЕСУ ФІШЕРА-ТРОПША

Синтез Фішера Тропша - це хімічний процес, в якому монооксид вуглецю (CO) і водень H_2 перетворюються в різні рідкі вуглеводні, у присутності каталізатора. Найчастіше застосовують каталізатори, що містять залізо і кобальт.

Це – гетерогенно-каталітичний процес, що протікає з величезним виділенням тепла. Реакції протікають, в залежності від каталізатора, який використовується в процесі, при атмосферному і високому тиску в інтервалі температур 160-375 °C [9].

Синтез Фішера-Тропша є важливим промисловим процесом перетворення синтетичного газу (H_2/CO) похідних від джерел вуглецю наприклад, вугілля, торфу, біомаси та природного газу в вуглеводні насичені киснем.

Продуктом синтезу Фішера-Тропша є складна багатокомпонентна суміш лінійних та розгалужених вуглеводнів і кисневмісних сполук. Паливо, яке виробляється синтезом, високої якості і в складі відсутня сірка. Значний прогрес був зроблений в останні два десятиліття в розвитку більш активних і селективних каталізаторів кобальту, заліза і багатьох інших ефективних технологій, модернізацій реактора / процесу.

Кращим вибором залишається синтез на базі залізного каталізатора через низьку вартість каталізатора і тенденції забезпечувати високі виходи олефінів в розподілі вуглеводнів. Але добре відомо, що низька селективність синтезу, агломерація і спікання обмежують використання залізних каталізаторів в експлуатації у великих обсягах [10].

У літературних даних [11] говориться, що первинні спирти і/або альфа-олефіни можуть бути первинними продуктами синтезу. Деякі дослідники запропонували механізм можливого утворення олефінів і кисневмісних сполук.

До сих пір кисневмісні продукти, як вважають науковці, утворюються як первинні продукти і послідовно перетворюються на вуглеводні.

У той час як деякі автори схильні до думки, що оксигенати, в тому числі нормальні спирти, утворюються за допомогою побічних реакцій.

2.1 Історія розвитку і сучасний стан процесу

Синтез Фішера-Тропша – це важлива технологія, спрямована на перетворення вугілля, природного газу або біомаси в цінні продукти, такі як моторні палива або сировина для нафтохімії [1, 2]. Процес названий на честь Франца Фішера і Ганса Тропша, що показали можливість реакції в 1923 році шляхом перетворення суміші монооксиду вуглецю і водню в вуглеводні із застосуванням залізного каталізатора.

Ці вчені повідомили про отримання синтола (суміш вуглеводнів і оксигеновмісних сполук) при взаємодії водню і монооксиду вуглецю на залізному каталізаторі при температурі 400 - 450 °C і тиску в 150 атм [12].

На сьогоднішній день промислова реалізація синтезу Фішера-Тропша, як правило, являє собою проекти GTL (gas-to-liquids), спрямовані на отримання рідких вуглеводнів, в першу чергу, паливних фракцій. Такі проекти зосереджені в країнах Близького Сходу, сумарні інвестиції яких здійснені в цьому регіоні становлять близько 2 млрд доларів. На другому і третьому місцях стоять держави Латинської Америки та Східної Азії (приблизно по 1 млрд доларів).

Офіційне відкриття найбільшого в світі заводу Oryx GTL в місті Рас-Лаффан відбулося в 2006 р. Завод належить компаніям Qatar Petroleum (51%) і південноафриканської Sasol (49%). На підприємстві в добу виробляється 24 тис. барелів дизельного палива, 9 тис. барелів Нафти і 1 тис. барелів зріджених нафтових газів (LPG).

Другий великий проект в Катарі називається Pearl GTL. З урядом Катару підписано Угоду про розподіл продукції, 100% фінансування здійснюється концерном «Шелл». Комплекс переробляє 45 млн м³ газу на добу для виробництва 140 тис. барелів синтетичних рідких палив на добу [3].

Про реалізацію третього проекту домовилися компанії Qatar Petroleum і ExxonMobil Qatar GTL Limited, уклавши договір про початок будівництва заводу вартістю 7 млрд доларів на базі технології ExxonMobil. Продуктивність його складе 154 тис. барелів синтетичних рідких палив на добу.

Завдяки можливостям, які відкриває GTL-технологія для освоєння газових ресурсів планети, ця область переживає зараз період бурхливого розвитку – щорічно публікуються сотні статей і оглядів, збираються спеціалізовані конференції.

Найбільші нафтовидобувні і нафтопереробні компанії – ExxonMobil, Shell, ConocoPhillips, Chevron, Statoil, Syntroleum і інші – мають власні проекти GTL на різних стадіях реалізації, від дослідних установок до діючих підприємств [4].

В даний час дві компанії комерційно використовують свої технології, засновані на процесі Фішера — Тропша.

Shell в Бінтулу, Малайзія, використовує природний газ як сировину і виробляє, переважно, малосірчисте дизельне паливо. Sasol в Південній Африці використовує вугілля як сировину для виробництва різноманітних товарних продуктів з синтетичної нафти. Процес і сьогодні використовується в ПАР для виробництва більшої частини дизельного палива країни з вугілля компанією Sasol. Процес використовувався в ПАР для задоволення потреб в енергії під час ізоляції при режимі апартеїда.

Увага до цього процесу відновилося в процесі пошуку шляхів отримання малосірчистого дизельного палива для зменшення спричинених дизельними двигунами шкоди навколишньому середовищу. Маленька американська компанія Rentech в наш час сфокусувалася на перетворенні заводів з виробництва азотистих добрив від використання як сировини природного газу до використання вугілля або коксу і рідких вуглеводнів як побічного продукту.

Choren в Німеччині і CWT (Changing World Technologies) побудували заводи, що використовують процес Фішера — Тропша або подібні процеси.

Поєднання газифікації біомаси і синтезу Фішера-Тропша — це багатообіцяючий спосіб виробництва поновлюваного або «зеленого» автомобільного палива. Синтетичне паливо, вироблене з вугілля, є конкурентоспроможним при ціні на нафту вище 40 дол за барель. Капітальні вкладення, які при цьому треба зробити, складають від 7 до 9 млрд дол за 80 тис. барелів потужностей з виробництва синтетичного палива з вугілля.

Для порівняння, аналогічні потужності з переробки нафти стоять близько 2 млрд дол. У вересні 2005 губернатор Едвард Ренделл заявив про створення підприємства Waste Management and Processors Inc. яке використовує технології, ліцензовані у Shell і Sasol. Буде побудована фабрика, що використовує синтез Фішера-Тропша для переробки так званого непридатного вуглецю (залишків від вуглевидобутку) в малосірчисте дизельне паливо на ділянці біля міста Mahanoy на північно-заході Філадельфії. Штат Пенсильванія взяв на себе зобов'язання купувати значний відсоток продукції заводу і, разом з Департаментом енергетики США (DoE), запропонував більш як 140 мільйонів доларів податкових пільг [4].

На початку 2006 року в США розглядалися проекти будівництва 9 заводів по непрямому зрідженню вугілля сумарною потужністю 90—250 тис. барелів на день.

Китай планує інвестувати 15 млрд дол до 2010—2015 рр. в будівництво заводів з виробництва синтетичного палива з вугілля. Національна Комісія Розвитку та Реформ (NDRC) заявила, що сумарна потужність заводів зі скраплення вугілля досягне 16 млн тонн синтетичного палива на рік, що становить 5% від споживання нафти в 2005 році і 10% імпорту нафти.

Технології переробки вугілля в рідке паливо породжують безліч питань з боку екологів. Найсерйознішою є проблема викидів вуглекислого газу. Останні роботи Національної лабораторії з поновлюваних джерел енергії США (National Renewable Energy Laboratory) показали, що в повному циклі викиди парникових

газів для вироблених з кам'яного вугілля синтетичних палив приблизно вдвічі вище свого заснованого на бензині еквівалента.

Викиди інших забруднювачів також сильно збільшилися, тим не менш, вони можуть бути зібрані в процесі виробництва. Поховання вуглецю було запропоновано як спосіб зменшити викиди оксиду вуглецю. Закачка у нафтові пласти дозволить збільшити видобуток нафти і збільшити термін служби родовищ на 20-25 років, однак використання даної технології можливо лише при стійких нафтових цінах вище 50-55 доларів за барель.

Важливою проблемою при виробництві синтетичного палива є і високе споживання води, рівень якого становить від 5 до 7 галонів на кожен галон отриманого палива [4].

2.2 Опис процесу

На даний момент є три головних промислових метода отримання синтез-газу:

Газифікація вугілля. Даний процес базується на взаємодії вугілля з водяною парою:



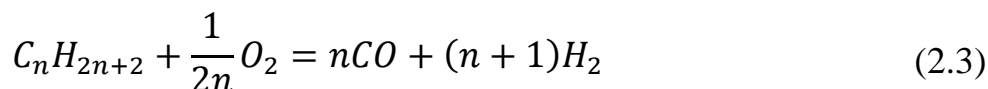
Реакція ендотермічна, рівновага зсувається вправо при температурах 900 - 1000°C.

Конверсія метану. Реакція взаємодії водяної пари з метаном ведеться при застосуванні нікелевих каталізаторів (Ni-Al₂O₃) при високих температурах (800 - 900 °C) і тиску:



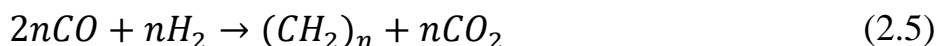
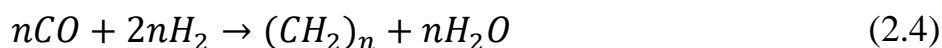
В якості сировини замість метану може бути використана будь-яка вуглеводнева сировина.

Парціальне окислення вуглеводнів. Процес полягає в тому, що при температурах вище 1300 °С відбувається неповне термічне окислення вуглеводнів:



У виробництві цей метод може бути застосований до будь-якої вуглеводневої сировини, але найчастіше використовується мазут – висококипляча фракція нафти [13].

Синтез Фішера-Тропша можна розглядати як реакцію відновної олігомеризації монооксиду вуглецю, при якій утворюється вуглець - вуглецеві взаємозв'язки, і як правило, це являє собою складне поєднання ряду гетерогенних реакцій, які можуть бути представлені наступними формулами:



Напрямок (1): синтез йде на нікелевих (Ni-Mn-Al₂O₃, сплаві Ni-Si-Mn) або кобальтових каталізаторах (Co-ThO₂ або Co-ThO₂-MgO) при температурі 175-215 °С, тиску 0,1-1,5 МПа. Вихід вуглеводнів у цьому випадку становить 100-180 мл на 1 м³ вихідної газової суміші.

Приклад фракційного складу для Со-каталізаторі: фракція з т. кип. <150 °С (бензин) – 20-24%; 150-200 °С – 12-15%; 250-300 °С 25%; парафіни 34-42%. В основному всі фракції містять алкани з нормальним ланцюгом; бензинова фракція містить від 8 до 40% олефінів.

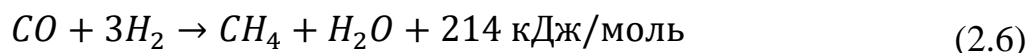
Напрямок (2): каталізатори на основі заліза (Fe-ZnO або Fe-Cu-Mn на доломіті) при температурі 220-250 °С, тиску 0,5-1 МПа. Вихід вуглеводнів до 160 мл на 1 м³ газової суміші (в т.ч. бензину і масел близько 110 мл). У числі рідких продуктів — значні кількості (до 60%) термінальних олефінів.

Парафіни (60-70%) утворюються на рутенієвому каталізаторі при температурі 180-200 °С і тиску 10-30 МПа. На оксидах Cr, Mo, Th з добавками

K_2CO_3 при температурі 475—500 °С утворюються значні кількості ароматичних сполук. На оксидах Zn, Al або Th при температурі 420-450 °С, тиску 30 МПа основні продукти — ізоалкани.

Побічні реакції утворення вуглеводнів із CO та H_2 :

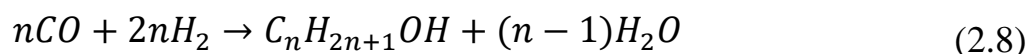
- гідрування монооксиду вуглецю до метану:



- диспропорціонування монооксиду вуглецю (реакція Белла - Будуара):



- утворення спиртів:



- хімічна рівновага в водяному газі:



З монооксиду вуглецю і водню можливе утворення вуглеводнів будь-якого типу і структури, а також молекулярної маси, крім ацетилену, утворення якого енергетично не вигідно. Найбільш найімовірніше утворення метану в області температур 50 - 350 °С. Зі збільшенням довжини ланцюга ймовірність утворення простих алкенів зростає, а простих алканів — зменшується. Збільшення загального тиску в системі призводить до утворення більш важких продуктів, а підвищення парціального тиску водню в синтез-газі сприяє утворенню алканів.

Слід, відзначити, що рівноважний склад продуктів синтезу вуглеводнів із CO і H_2 значно відрізняється від реального складу. Синтез Фішера-Тропша це кінетично контрольований процес, і на розподіл продуктів впливає природа каталізатора і умови синтезу [14].

2.3 Каталізатори процесу

При впровадженні процесу Фішера-Тропша на заводах в Сасолбург використовуються плавлені і обложені залізні каталізатори. Ці каталізатори

включають в себе промотори, наприклад мідь, яка полегшує відновлення каталізатора, K_2O , що підвищує його активність і селективність утворення алкенів, і SiO_2 , який збільшує поверхню каталізатора.

Всі метали VIII групи в більшій чи меншій мірі активні в синтезі вуглеводнів із CO і H_2 . Найбільш активно з усіх металів синтез Фішера - Тропша проходить на залізі, кобальті, нікелю і рутенію [15].

Слід також зазначити, що в промисловості знаходять застосування виключно кобальтові та залізні каталізатори. Вони відрізняються найбільшою активністю в перетворенні синтез-газу. Кобальтові каталізатори є більш перспективними, оскільки вони набагато більш селективні і стабільні.

Основними недоліками залізних каталізаторів вважаються схильність до загрознання, яка призводить до їх швидкої дезактивації, і низька селективність щодо утворення певних гомологічних рядів [16].

На залізних каталізаторах при тиску 25-30 атм. і температурі 230-240 °C утворюються олефіни, парафіни і оксигеновмісні сполуки. На кобальтових системах при тиску 1-30 атм і температурі 170-250 °C можна селективно синтезувати лінійні алкани.

Рутенієві каталізатори активні при високому тиску (100 - 1000 атм.) і температурі 120-130 °C. Продуктом синтезу на них є високомолекулярні вуглеводні з молекулярною масою до 100000 [16].

Кількісні значення питомої активності металів в дійсності в 5-10 разів перевершують реально досяжні на існуючих каталізаторах. Причина цього, як видно, полягає в значному екрануванні поверхні неактивним углеродсодержащими нашаруваннями.

Нікель є хорошим каталізатором метанування, вищі вуглеводні на ньому, як правило, не утворюються. Це пояснюють легкістю дисоціації молекули CO на поверхні металу [17].

Молекула CO легко дисоціює на поверхні Ru, що пояснює формування алканів як єдиних продуктів, що утворюються на цьому металі.

Рутенієві каталізатори характеризуються високою гідрувальною здатністю і активністю при низьких температурах (до 100 °C). На них можливе отримання високомолекулярних парафінів (поліметіленов), молекулярно-масовий розподіл яких описується кінетикою, відмінної від використовуваної для виведення рівняння Шульца-Флорі. При цьому необхідний для цього робочий тиск становить 100-200 МПа. При низькому тиску домінуючим продуктом синтезу є метан.

Міцністю зв'язку Fe-C в поверхневих карбідах пояснюється утворення ланцюга на Fe-контактах з участю карбідних фрагментів. Навпаки, утворення карбідів Co, Ni і Ru в процесі синтезу Фішера-Тропша термодинамічно несприятливо. Полімеризується активність цих металів, мабуть, пов'язана з утворенням і полімеризацією оксигеновмісних фрагментів.

На Fe-каталізаторах утворюється значна кількість олефінів, що пояснюється низькою гідрувальною активністю заліза. Ці системи схильні до утворення поверхневих оксидів, карбідів і нітридів, які також активні в гідрополімеризації CO.

На кобальтових каталізаторах з високою селективністю утворюються парафіни лінійної будови. Первинними продуктами синтезу, як і для залізних каталізаторів, є олефіни, але вони в значній мірі гідруються до парафінів. Кобальт має більшу спорідненість до водню, ніж залізо, внаслідок чого гідруюча функція кобальтових каталізаторів вище, ніж залізних.

Каталізатори на основі інших металів VIII групи (Rh, Re, Os, Pd, Pt, Ir) схильні до утворення оксигеновмісних продуктів [16, 17].

2.4 Носії

Призначення носіїв таке ж, як і структурних промоторів - забезпечувати високу дисперсність металу і велику поверхню. Типовими носіями є оксиди

алюмінію і кремнію, але досліджувалися також і інертні носії - вуглецеві полімери (полістирол), що дозволяють створювати високоактивні залізні або кобальтові каталізатори.

Роль носія в багатокомпонентної гетерогенно-каталітичної системи неоднозначна. Можна виділити три основні функції:

- забезпечення високої дисперсності металу і великої питомою поверхні, що збільшує активність каталізатора (відомо, наприклад, що рідкі вуглеводні з CO і H_2 в присутності масивного Co не утворюються);
- вступ з наноситься металом в електронну взаємодію, тобто можливість утворювати нові сполуки або нову фазу;
- прояв самотійної активності у перетворенні утворюються в ході синтезу інтермедіатів і продуктів, що характерно, наприклад, для цеолітів.

Найбільш вивченими носіями для каталізаторів синтезу Фішера-Тропша є силікагель, аморфні алюмосилікати, кизельгур, оксиди алюмінію, титану, магнію і цирконію, цеоліти. У деяких роботах використовувалися інертні носії - вуглець і полімери [7].

Природа носія і його фізико-хімічні характеристики роблять сильний вплив на активність і селективність каталізаторів. Вважається, що сильна взаємодія металу з носієм може здійснюватися за механізмом переносу заряду з виникненням частково позитивного заряду на металі.

Носії, на поверхні яких відбувається тільки зародження і подальше зростання кристалітів активного металу і які не виявляють ні помітного електронної взаємодії з металом, ні самотійної участі в каталітичному процесі, можна назвати інертними. Типовим носієм подібного роду, що використовується для створення каталізаторів синтезу Фішера-Тропша, є графіт або вуглецеве волокно різних модифікацій, питома поверхня яких досягає $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ і більше.

Графітові носії зважаючи на малу механічну міцність малопридатні для практичного застосування, тому частіше застосовують значно міцніший SiO_2 , також традиційно відноситься до носіїв, слабо взаємодіє з металом і володіє досить високою питомою поверхнею ($150\text{--}200 \text{ м}^2/\text{г}$ і більше).

Чистий оксид кремнію має аморфну будову. Він дуже слабо проявляє кислотні властивості і практично не взаємодіє з нанесеним на нього кобальтом, в каталізаторах. Со-каталізатори, що містять в якості носія аеросил (чистий SiO_2), слабо активні в освіті рідких вуглеводнів із CO і H_2 . Однак поверхня промислового силікагелю зазвичай володіє деякою кислотністю. Це пов'язано з наявністю домішок і, перш за все, з присутністю невеликої кількості ($\sim 1\%$) оксиду алюмінію.

Силікагель вважається якісними носіями каталізаторів синтезу Фішера-Тропша. Він забезпечує високу дисперсність металу на поверхні і високу активність каталізаторів. Для нього не характерне утворення поверхневих сполук з адсорбованим металом. На поверхні прожарених каталізаторів Co/SiO_2 , приготованих просоченням силікагелю водним розчином нітрату кобальту, зазвичай присутня тільки фаза Co_3O_4 , легко відновлювана нижче 450°C [18].

2.5 Промотори

Промотори – це добавки, які вводять до складу каталізатора для досягнення високої активності, селективності і стабільності. Промотори самі по собі як правило не володіють каталітичною активністю, але покращують властивості каталізатора при додаванні до нього.

Відомо, що додавання в каталізатор оксидів лужних металів, званих «електронними промоторами», збільшує теплоту адсорбції CO і зменшує теплоту адсорбції H_2 . Це прискорює реакції, в яких витрачається CO : зростає середня молекулярна маса продуктів, падає метаноутворення, збільшується співвідношення алкени/алкани, зростає вихід кисневмісних продуктів. Лужні промотори збільшують рухливість молекули CO на поверхні носіїв типу SiO_2 , TiO_2 , що підсилює вплив носія на каталітичні властивості [17].

Структурні промотори збільшують поверхню каталізатора, підвищуючи дисперсність металу. Для збільшення активної поверхні Со-каталізаторів часто використовують добавки важко відновлюваних оксидів металів (MnO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , HfO_2 , MgO , Al_2O_3 , TiO_2 та інші). Додавання 2-6% MnO_2 , Cr_2O_3 , HfO_2 або ZrO_2 до каталізатора 30% Co/SiO_2 , приготовленого просоченням, призводить до істотного збільшення виходу рідких вуглеводнів. Добавка структурних промоторів може привести до значного збільшення виходу високоплавких парафінів – синтетичних церезинів.

Також встановлено збільшення активності каталізаторів 20% Co/SiO_2 , приготованих різними методами, при їх промотуванні добавками 0,7, 1,4 і 8,5% ZrO_2 . Приготування зразків спільної просоченням солями Со і Zr забезпечувало максимальну дисперсність Со. Найбільша активність каталізатор, отриманий послідовної просоченням. Відзначено, що зразки з великим вмістом ZrO_2 (8,5%) більше селективні у відношенні освіти рідких вуглеводнів.

Підвищення активності каталізатора також спостерігається при промотуванні контакту Co/SiO_2 оксидом MnO_2 . Подібне промотування призводить до появи на поверхні каталізатора фази змішаної шпінелі, що має склад $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_4$.

Оксиди рідкоземельних елементів також в ряді випадків покращують каталітичні властивості Со-каталізаторів. Їх присутність знижує кислотність носія. Крім того, вони прискорюють дисоціацію СО.

Крім оксидних промоторів для підвищення активності Со-каталізаторів синтезу Фішера-Тропша можуть бути використані також металеві промотори (зазвичай благородні метали VIII групи). Введення до складу кобальтових каталізаторів навіть сотих часток відсотка благородного металу призводить до істотної зміни їх каталітичних і фізико-хімічних властивостей. Благородні метали мають здатність адсорбувати водень в атомарному стані, внаслідок чого при їх додаванні до Со-каталізаторів за рахунок відбувається більш легке

відновлення оксидів кобальту на поверхні контакту. Це призводить до значного підвищення активності даних каталітичних систем.

Со-каталізатори з добавками благородних металів також мають великий термін служби на промислових установках. Вони можуть бути регенеровані в процесі роботи без виведення з реактора [19].

2.6 Механізм синтезу вуглеводнів із СО та Н₂

Оскільки синтез вуглеводнів з СО і Н₂ (або інакше гідрополімерізація СО) є реакцією, що протікає на поверхні каталізатора, її механізм повинен включати наступні стадії:

- адсорбція реагентів;
- зародження ланцюга;
- зростання (вуглеводневої) ланцюга;
- обрив (вуглеводневої) ланцюга;
- десорбція продуктів;
- реадсорбція і вторинні реакції.

Крім того, механізм повинен пояснювати такі особливості складу продуктів, що утворюються в ході «класичного» синтезу Фішера-Тропша:

- всі продукти мають переважно лінійну будову (ароматичні вуглеводні утворюються тільки при високих температурах);
- олефіни мають переважно термінальну подвійну зв'язок;
- вуглеводні розгалуженої будови представлені в основному моно-метілозаміщеними;
- ступінь ізомеризації зменшується зі збільшенням довжини ланцюга.

Більшість з розглянутих в літературі механізмів синтезу вуглеводнів із СО і Н₂ можна звести до трьох основних типів: карбідний, гідроксікарбеновий, впровадження СО. Кожен з них характеризується своїми достоїнствами і недоліками [20].

I. Дисоціативний (карбідний) механізм. Ранні дослідження в області синтезу вуглеводнів із CO і H_2 привели до висновку про проміжному освіті карбідів. Висновок зроблено на підставі наступних спостережень:

- активними в синтезі є тільки ті метали, які утворюють карбіди без порушення кристалічної решітки металу-каталізатора;
- ці каталізатори активні при тих температурах, при яких стійкі карбіди;
- швидкість утворення карбідів і швидкість синтезу щодо близькі.

Карбідна теорія вперше висловлена Ф. Фішером і Г. Тропш в 1926 р. Вони припускали, що цей механізм включає освіту карбідів металів при взаємодії каталізатора з газом синтезу і їх гідрування до безкисневих інтермедіантів (наприклад, метиленових частинок), полімеризація яких призводить до отримання набору кінцевих продуктів.

Однак дисоціативний механізм не пояснює освіти кисневмісних продуктів, таких як спирти, альдегіди і кислоти, присутніх, як відомо, в продуктах синтезу Фішера-Тропша. Їх поява пропонується пояснити, наприклад, впровадженням CO на заключному етапі зростання ланцюга [21].

II. Полімеризаційного-конденсаційний (гідроксикарбеновий) механізм. Г. Сторч і Р. Андерсон припустили освіту гідрокси-метиленових груп з оксиду вуглецю, хемосорбованого на поверхні металу і водню в атомарної формі.

Схема перетворень за цим механізмом наступна. Ініціатором ланцюга є поверхневий гідроксикарбен $M=CH-OH$. Зростання ланцюга з утворенням поверхневих сполук виду $M=C(OH)-(CH_2)_x-CH_3$ відбувається в результаті наступних один за одним реакцій гідрування і конденсації. Обрив ланцюга відбувається або в результаті розпаду алкілгідроксикарбена з утворенням альдегідів, або через елімінування β -водню алкільного ланцюга $[CH_3 (CH_2)_x]$ з утворенням алкена і регенерацією гідроксикарбена. Гідрування первинних продуктів (альдегідів і алкенів) дає, відповідно, спирти або алкани.

Полімеризаційно-конденсаційний механізм пояснює наявність кисневмісних продуктів. На його користь свідчить наявність смуг поглинання, що вказують на присутність енольних комплексів типу $M=CH(OH)$, в ІК-спектрах залізних каталізаторів після хемосорбції CO і H_2 [21].

III. Механізм зростання ланцюга шляхом впровадження CO. Механізм синтезу Фішера-Тропша, згідно з яким зростання ланцюга здійснюється в результаті впровадження CO по зв'язку метал-вуглець, запропонований Піхлер і Шульцем, а згодом Хенріці-Оліве і Оліве.

Початковий етап процесу полягає у впровадженні CO в зв'язок водень-метал з утворенням первинного формільного комплексу.

Гідрування утворюється формільного комплексу призводить до утворення біадерних сполук з оксиметиленовим містком, які при подальшому гідруванні відщеплюють воду, перетворюючись в поверхневий карбеновий комплекс.

Гідрування карбена призводить до формування метильного комплексу, а потім починається ріст ланцюга шляхом чергуються етапів впровадження CO і гідрування. Первинними продуктами синтезу є альдегіди або алкени.

Слід зазначити, що при розгляді механізму синтезу вуглеводнів із CO і H_2 практично не розглядається структура активного центру з урахуванням будови каталітичної поверхні під час синтезу. Однак відомо, що носій безпосередньо впливає як на активність каталізатора, так і на склад виходять продуктів синтезу Фішера-Тропша.

Це можна пояснити утворенням в процесі приготування різних з'єднань носія з іншими компонентами каталізатора, в результаті чого носій може впливати на хімічний стан металу і його фізико-хімічні характеристики.

Таким чином, підбір носія для каталізаторів має велике значення, оскільки носій не є інертним компонентом, а може брати участь у формуванні активних центрів каталітичної системи. Впливаючи на оксидну частина каталізатора шляхом проведення попередньої обробки, або вводячи добавки, можна

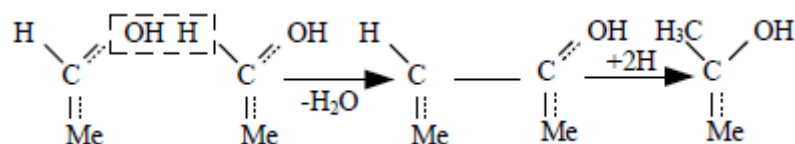
підсилити полімеризаційні властивості каталізатора, а, отже, збільшити селективність реакції щодо утворення рідких вуглеводнів [21].

2.7 Механізми утворення вуглеводневого ланцюга

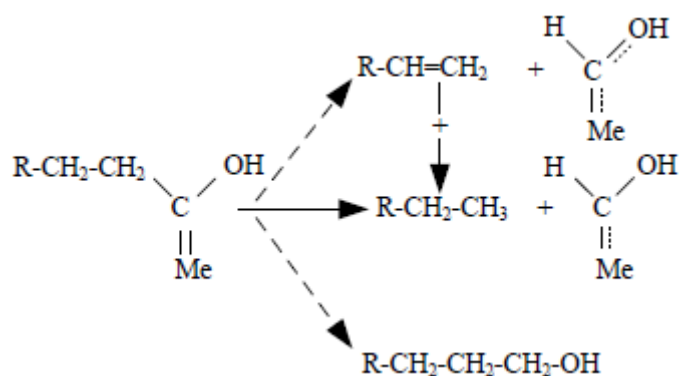
Початок розвитку каталітичного синтезу на основі оксиду вуглецю поклали роботи П.Сабатьє і Ж.Сандерана, що здійснили в 1902р. гідрування оксиду вуглецю в метан. Систематичні дослідження процесу Фішером і Тропшем привели до відкриття прямого синтезу вуглеводнів з оксиду вуглецю і водню на залізному каталізаторі, який став промисловим способом отримання штучного рідкого палива. Розвиток синтезу на основі оксиду вуглецю тривало з деяким спадом аж до 60-х років. В даний час отримання синтетичного палива і хімічних напівпродуктів гідруванням оксиду вуглецю знову стає актуальним.

Розвиток уявлень про механізм синтезу відбувалося паралельно з його промисловим освоєнням. Поряд з карбідною теорією в роботах Ейдус отримала розвиток метиленова теорія синтезу. Андерсеном запропонований конденсаційний механізм утворення вуглеводнів. Піхлерем і Шульцем обговорюється можливість зростання вуглеводневих ланцюгів через стадію впровадження оксиду вуглецю в поле лігандів металу на поверхні каталізатора [19].

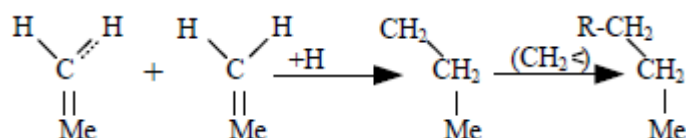
Уявлення про первинне утворення оксиген-метиленового комплексу лягли в основу конденсаційно-дегідратаційного механізму, запропонованого Андерсеном і Емметом.



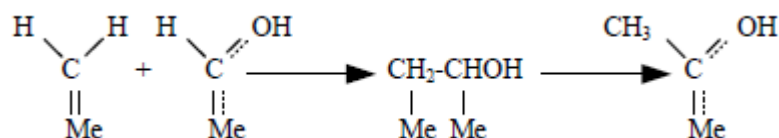
Залежно від шляху подальшого перетворення отриманого комплексу можливе утворення олефінових і парафінових вуглеводнів, та оксигеновмісних сполук:



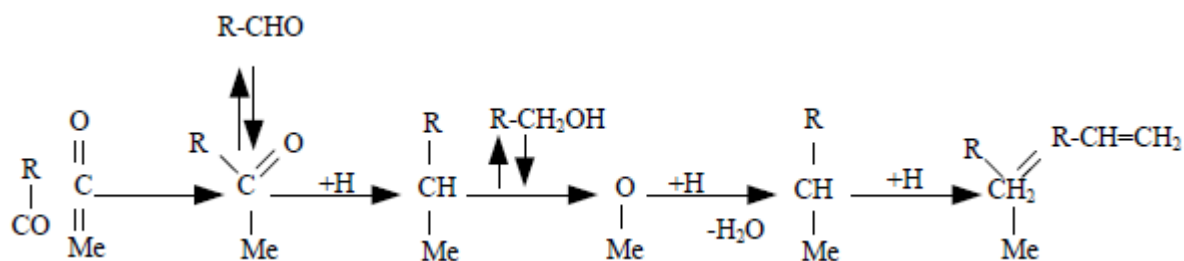
Зростання ланцюга можливий і в результаті полімеризації метиленових радикалів, утворених гідруванням поверхневого оксигено-метиленового комплексу:



або в результаті взаємодії метиленового радикала з первинним оксигено-метиленовим комплексом:



Піхлерем і Шульцем була запропонована схема зростання ланцюга шляхом впровадження молекули CO зі зв'язків Me-C з подальшим утворенням альдегідів, спиртів і вуглеводнів:

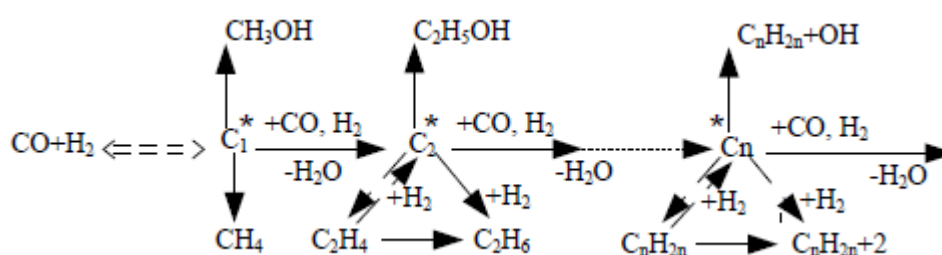


Кінетичні дані, отримані Розовським і Каганом дозволили зробити висновок, що концентрація на поверхні первинних комплексів порівняно мала.

Зростання вуглеводневого ланцюга в цьому випадку відбувається за рахунок приєднання CO і H_2 до проміжного поверхневого з'єднання, тобто синтез вуглеводнів з оксиду вуглецю і водню - гетерогенно-каталітична реакція з лімітуючою стадією утворення первинного комплексу (COH_2). Це в цілому узгоджується з великим діапазоном молекулярного ваги одержуваних продуктів.

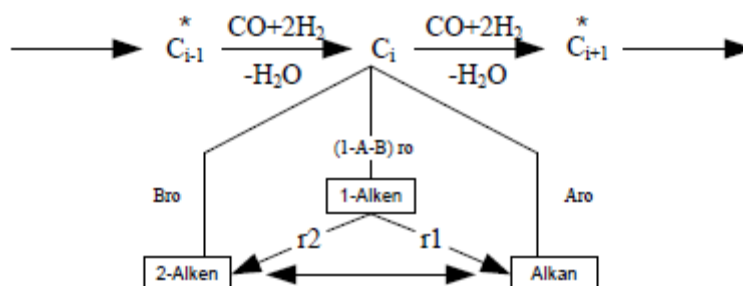
Дискримінація наведених гіпотез про механізм росту вуглеводневого ланцюга в синтезі вуглеводнів пов'язана зі значними труднощами. Цим пояснюється факт, що, незважаючи на велика кількість публікацій, немає єдиних, загальновизнаних уявлень про механізм синтезу.

В останні роки в ряді робіт розглядаються більш детальні схеми, що включають стадії росту і обриву вуглеводневого ланцюга. В роботі запропонована схема освіти органічних з'єднань:

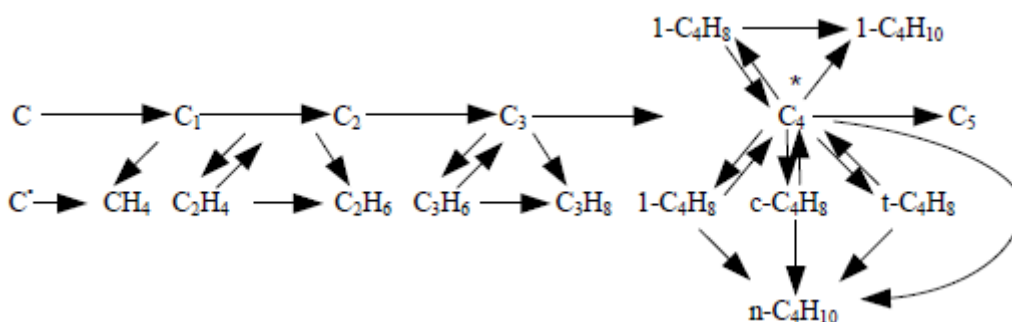


де $C_1^* \dots C_n^*$ - проміжні з'єднання на поверхні каталізатора; n - число атомів вуглецю в молекулі.

Пропонуються також такі схеми, перетворення вуглеводнів в синтезі з CO і H_2 :



де A - частка прямого утворення алканів; B - частка прямого утворення 2-алкана.



Таким чином, незважаючи на існуючі відмінності в особливості механізму взаємодії оксиду вуглецю і водню, зростання вуглеводневого ланцюга відбувається як безперервний процес додавання фрагмента з одним атомом вуглецю до хемосорбованому поверхневому комплексу, що зумовлює однакові кінетичні закономірності утворення органічних сполук в гомологічній групі [19].

2.8 Кінетика синтезу Фішера-Тропша

Складність реакцій, які протікають в синтезі Фішера-Тропша, а також велика кількість факторів, що впливають (тиск, температура, склад вихідного газу, час контакту і інші фактори) створюють певні труднощі при побудові і розрахунку кінетичної моделі. Скласти універсальне макрокінетическое рівняння реакції Фішера-Тропша неможливо. Для певного виду каталізатора і виду процесу є свої рівняння, справедливі виключно для органічної області параметрів.

Для швидкості реакції Фішера-Тропша на кобальтових каталізаторів наводиться наступне рівняння [7]:

$$r = k \frac{P_{H_2}^2}{P_{CO}} \quad (2.10)$$

де k - константа швидкості сумарної реакції.

Добре описує експериментальні дані в широкому інтервалі робочих умов для різних залізних каталізаторів рівняння, запропоноване Андерсоном [2]:

$$r = k \frac{P_{H_2}}{1 + b \frac{P_{H_2O}}{P_{CO}}} \quad (2.11)$$

де k - константа швидкості;

b - коефіцієнт адсорбції;

$P_{\text{CO}}, P_{\text{H}_2}, P_{\text{H}_2\text{O}}$, – парціальні тиску компонентів.

Усі пропоновані дослідниками моделі не дозволяють розрахувати внутрішньо-груповий розподіл вуглеводнів, а лише описують сумарну швидкість витрачання оксиду вуглецю.

Часто на практиці, розглядаючи синтез Фішера-Тропша як полімеризаційного процес, для оцінки складу продуктів синтезу користуються формулою розподілу Шульца-Флорі і її модифікаціями, яка дозволяє описувати розподіл продуктів по молекулярним масам [2]:

$$W_n = n * \alpha^{n-1} * (1 - \alpha)^2 \quad (2.12)$$

де W_n – вагова доля вуглеводів з числом вуглеводневих атомів n ;

α – ймовірність росту довжини вуглеводневого ланцюга.

Очевидно, що шуканий розподіл вуглеводнів залежить тільки від одного емпіричного параметра – фактору росту ланцюга α , який при різних режимах ведення процесу необхідно розраховувати в кожному випадку окремо. Отже, формула Шульца-Флорі не дозволяє врахувати вплив технологічних параметрів, зокрема, температури, на розподіл продуктів в синтезі.

Виникають певні труднощі і при оцінці фактору росту ланцюга α , який дорівнює:

$$\alpha = \frac{r_t}{r_t + r_p} \quad (2.13)$$

де r_t - швидкість зростання вуглеводневого ланцюга;

r_p - швидкість обриву вуглеводневого ланцюга.

Крім того, з огляду на особливості механізму утворення метану і етилену, доцільно розподіл Шульца-Флорі відносити тільки до вуглеводнів C_3 і вище [2].

2.8 Реактори процесу

Протягом всієї історії використовували чотири основних типи промислових реакторів для промислової розробки реакції Фішера-Тропша:

- Трубчасті, з нерухомим шаром реактора. Працює при температурі 220-260 °C і тиску 20-30 бар;
- Циркулююче ліжко реактора (так званий синтол по Sasol), працює при температурі 350 °C і тиску 25 бар;
- Реактори з псевдозрідженим шаром (Sasol Розширений синтол), аналогічні за своєю дією на синтол, але менше з тієї ж потужності.
- Реактор «шлам», в якому каталізатор, що завис у рідині (часто воски виробництва самої реакції), в якому бульбашки синтез-газу. Зазвичай ці реактори працюють при низькій температурі для отримання максимально високої молекулярної маси продуктів. [6]

2.9 Висновки за розділом

Невизначеність на світовому енергетичному ринку, що спостерігається в останні роки, підтримує стійкий інтерес дослідників до синтезу Фішера-Тропша. Кількість публікацій і патентів по темі розробки нових каталізаторів для цього процесу демонструє впевнене зростання.

При цьому в даний час дослідники не обмежуються металами, традиційно застосовуваними в синтезі Фішера-Тропша, - залізом, кобальтом, рутенієм. Навпаки, інші перехідні метали (і їх сплави) розглядаються як перспективна альтернатива, з огляду на їх потенційну можливість до утворення зв'язку C-C в умовах гідрогенірованія CO.

Відомо, що однією з важливих проблем синтезу Фішера-Тропша є вельми широкий розподіл утворюються вуглеводнів за молекулярною масою (відповідно до закону Андерсона-Шульца-Флорі).

Наведені вище приклади наочно показують, що наше розуміння взаємозв'язку властивостей застосовуваного металу, що задаються умов синтезу Фішера-Тропша і підсумкових показників процесу знаходиться на початковій стадії розвитку, і з цього дослідження даного процесу є актуальним і по сьогоднішній день.

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ФІШЕРА-ТРОПША

На сьогоднішній день було проведено ряд експериментальних досліджень процесу Фішера-Тропша в Інституті Фізичної Хімії ім. Л. В. Писаржевського.

Метою даних досліджень було вивчення процесу Фішера-Тропша за різних умов проведення експерименту, та отримання даних для подальшого дослідження кінетики процесу та розрахунку констант швидкості для процесу (рішення зворотної задачі хімічної кінетики).

3.1 Опис експериментальної установки

Дослідження реакції проводили на установці з використанням реактора проточного типу з фіксованим шаром каталізатору (рис. 3.1). Реактор металічний з об'ємом 2 мл. Водень додатково очищували від слідів кисню на промисловому каталізаторі Ni/Cr при $T = 300^{\circ}\text{C}$ і від води на цеоліті NaA.

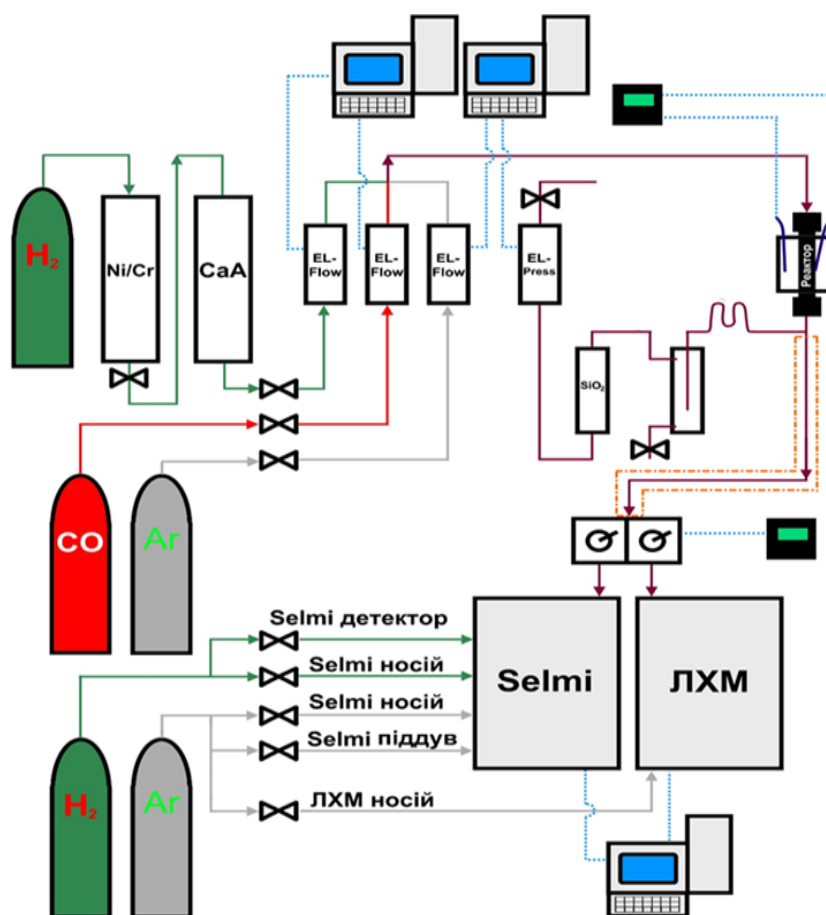


Рисунок 3.1 – Експериментальна установка

Подача газів контролювали масовими регуляторами: для CO, H₂ и Ar модель F-211CV-AAD-22-V (Bronkhorst High-Tech B.V). Тиск в установці контролювався і підтримувався цифровим сенсором тиску P-502-C-100A-AAD (Bronkhorst High-Tech B.V.).

Для аналізу продуктів реакції реакційну суміш після реактору дроселювали за допомогою крану, що обігрівається, до атмосферного тиску и далі через два послідовно з'єднаних шестиходових крана-дозатора проби газу відбирали для хроматографічного аналізу.

Аналіз газів H₂, CO, CH₄, CO₂ проводили на хроматографі ЛХМ-8МД з детектором по теплопровідності. Аналіз органічних продуктів реакції парогазової фази проводили на хроматографі СЕЛМІХРОМ-1 з полум'яно-іонізаційним детектором на кварцовій капілярній газохроматографічній колонці Zebron ZB-1 с нерухомої неполярний фазою 100% диметилполісілоксан (довжина 50 м).

3.2 Перший експеримент

Метою першого експерименту було дослідження впливу методу приготування кобальтових каталізаторів гідрування монооксиду вуглецю в процесі ФТ-синтезу на активність і селективність каталізаторів за підвищених тисків.

В якості носіїв було використано промисловий зразок γ -Al₂O₃. Було виготовлено два зразка каталізаторів: Co/ γ -Al₂O₃ - каталізатор, що містять наночастинки кобальту одного розміру, та (Co)/ γ -Al₂O₃ - кобальтвмісний каталізатор, який отриманий стандартним методом просочення носія водним розчином нітрату кобальту, в якому активною фазою виступають полідисперсний кобальт.

Монодисперсні наночастинки кобальту (діаметр частинок 6,5 нм) отримували шляхом розкладу олеату кобальту (II) в дибензиловому ефірі. Фото каталізатору, та розподіл розмірів частинок Co зображено на рисунках 3.2 та 3.3.

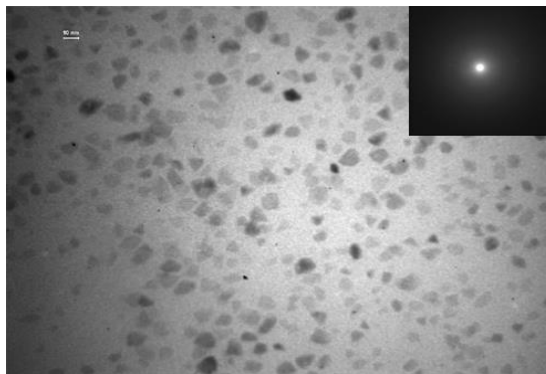


Рисунок 3.2 – Фото частинок кобальту в мікроскопі

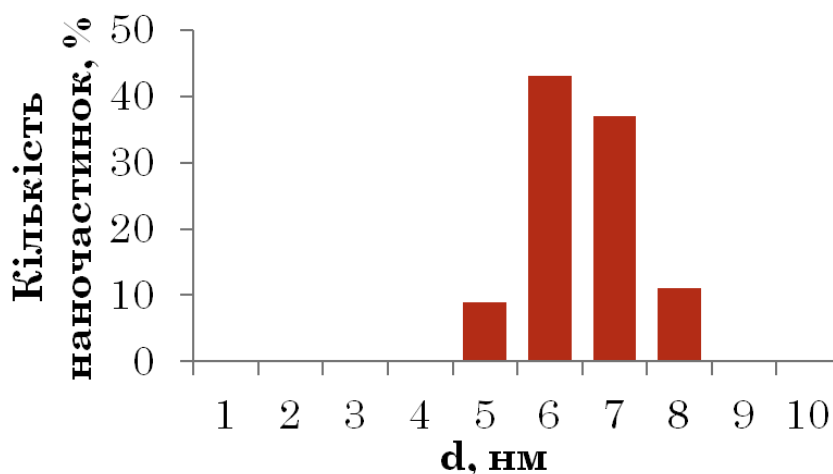


Рисунок 3.3 – Розподіл розмірів частинок Co в залежності від їх розміру

В усіх каталізаторах вміст кобальту становив 3 масс.% Co.

Приготування каталізатору

1. *Синтез наночастинок кобальту.* Спочатку синтезують кобальт (II) олеат. Для цього тригорлий реактор ємністю 1 л, встановлений у водяній бані, під'єднують до балону із аргоном й обладнують мішалкою з верхнім приводом та повітряним холодильником. Для нагрівання використовують водяну баню.

Спочатку розчиняють у 100 мл деіонізованої води 8,7 г кобальт (II) нітрату та 4,8 г (5,45 мл) 25% розчину аміаку окремо розчиняють у 100 мл деіонізованої води. Отриманий розчини вносять у тригорлий реактор із увімкненим перемішуванням та одержують суспензію кобальт (II) гідроксиду.

До отриманої суспензії кобальт (II) гідроксиду додають 2 г (2,23 мл) олеїнової кислоти та 200 мл октадецену. Після цього відкривають потік аргону та нагрівають водяну баню до кипіння води.

За таких умов реакційну суміш витримують протягом 30 хв. Утворюється олеат кобальту, який переходить у органічну фазу октадецену.

Після завершення реакції вміст колби переносять у ділильну лійку та відбирають органічну фазу, промиваючи її дистильованою водою (3 x 50 мл).

2. Отримання наночастинок Co. Установка для отримання наночастинок олеату кобальту складається з тригорлого реактора ємністю 500 мл, колбонагрівача, балона з аргонем, двох послідовно з'єднаних повітряних холодильників та мішалки з верхнім приводом

Отриманий розчин олеату кобальту вносять у тригорлу колбу ємністю 500 мл. Колбу встановлюють на колбонагрівач, під'єднують до неї балон з аргонем, обладнують двома послідовно з'єднаними повітряними холодильниками та мішалкою з верхнім приводом.

Отриманий розчин олеату кобальту вносять в реактор, вмикають потік аргону, перемішування та нагрівання. Нагрівають колбу до 100 °C та витримують за такої температури протягом 60 хв для того, щоб випарувались залишки водяної фази. Після цього інтенсифікують нагрівання та доводять октадецен до кипіння (270°C). За такої температури реакційну суміш витримують 5 год.

Після п'яти годин з початку кипіння октадецену, нагрівання вимикають та дають реакційній суміші охолонути. Потім вміст колби, де вже утворились наночастинок кобальту, переносять у пробірки для центрифугування (по 2 мл в одну пробірку) та додають надлишок етанолу як екстрагенту. Суміш перемішують та центрифугують, доки наночастинок не випадуть в осад.

Після цього супернатант декантують, а твердий залишок у кожній пробірці диспергують у гексані (по 2 мл гексану в кожній пробірці). До гексану знову додають надлишок спирту, перемішують та центрифугують. Верхній шар

розчинника декантують і повторюють цю операцію тричі. Після цього твердий залишок диспергують у гексані, переносять в мірну колбу, та доводять гексаном до об'єму 100 мл.

3. *Отримання 3% Со на оксиді алюмінію.* Спочатку готують по 10 г носія фракції з розміром 1-2мм шляхом дроблення гранул і просіювання на ситах.

1. Для приготування 10 г каталізатора, що містить 3% маси Со, гранули в кількості 9,7 г поміщають в бюкс і порціями доливають приготовлену суспензію наночастинок, або розчин солі, виходячи з вологості носія:

$$\text{Вологості} = \text{об'єм пор} * 0,9.$$

Пористість (П) дорівнює 0,6 см³/г. Обсяг пор = П * вагу каталізатора. Кількість води для приготування розчину (V) = 0,95 * П * вагу каталізатора.

Якщо вага носія 9,7 г, то необхідно нанести 0,3 г кобальту. Така кількість кобальту міститься в 1,48 г нітрату кобальту. Отже 1,48 г нітрату кобальту необхідно розчинити в 5,7 мл води.

2. Каталізатор періодично струшують і витримують в закритому бюксі добу.

3. Після цього каталізатор сушать 16 годин при 40°C.

4. Операції, описані в пунктах 1-3 повторюють до тих пір, поки вміст Со на носії не досягне 0,3 г.

5. Каталізатор поміщають в фарфорову чашку, ставлять в муфель і прожарюють 6 годину при 320 °C.

Умови проведення експерименту

Наважка каталізаторів складала 0,5 г. Перед експериментом каталізатори відновлювались у дві стадії.

Умови для першої стадії:

- температура – 280°C;

- час – 60 хв.;
- швидкість газового потоку – $30 \text{ см}^3/\text{хв}$;
- газова суміш – $\text{H}_2(5\% \text{ об.}) + \text{Ar}(95\% \text{ об.})$;
- тиск – атмосферний.

Умови відновлення для другої стадії, яка відбувалась безпосередньо після першої:

- температура – 320°C ;
- час – 90 хв.;
- швидкість газового потоку – $30 \text{ см}^3/\text{хв}$;
- газова суміш – $\text{H}_2(5\% \text{ об.}) + \text{Ar}(95\% \text{ об.})$.

Умови проведення експерименту:

- температура – варіювалась (190°C , 215°C , 240°C);
- час – 60 хв.;
- швидкість газового потоку – $30 \text{ см}^3/\text{хв}$;
- газова суміш – $\text{H}_2 / \text{CO} = 2,5$;
- тиск – 30 атм.

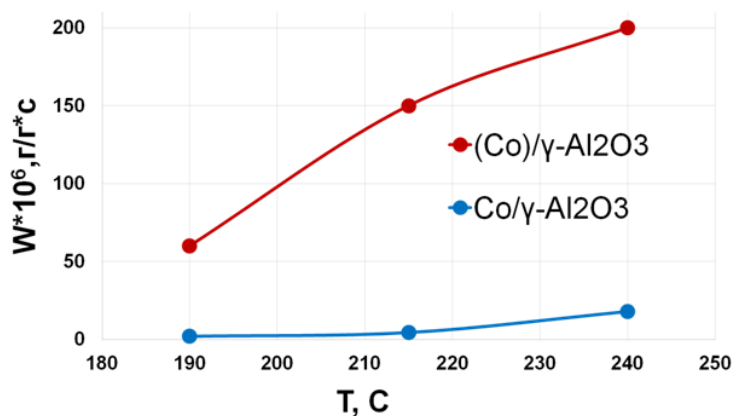


Рисунок 3.4 – Залежність активності каталізатору від температури

В результаті дослідження було отримано залежність активності каталізатора (в розрахунку грам утвореного продукту на грам каталізатора за секунду) від температури проведення реакції (рис. 3.4).

Також в результаті дослідження було отримано ряд вуглеводнів, розподіл яких за довжиною вуглецевого ланцюга, зображений на рисунках 3.5, 3.6 та 3.7.

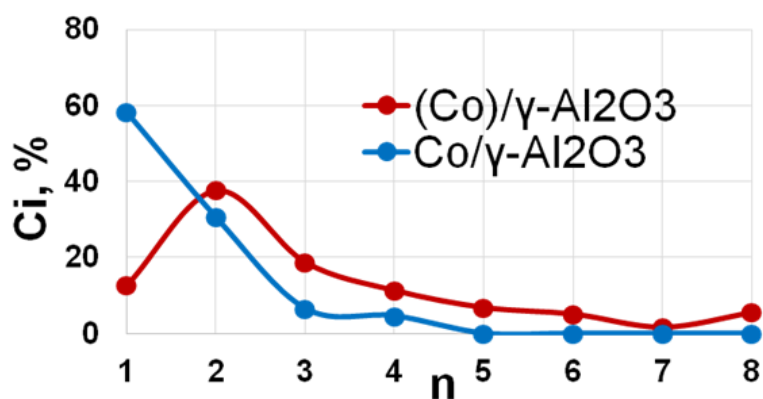


Рисунок 3.5 – Розподіл вуглеводневих продуктів при $t = 190^\circ\text{C}$

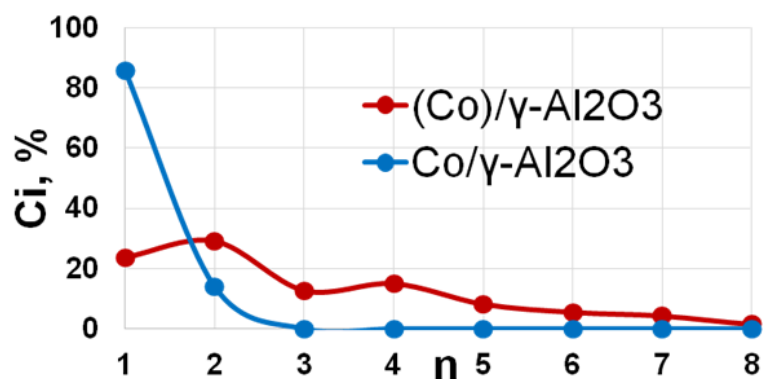


Рисунок 3.6 – Розподіл вуглеводневих продуктів при $t = 215^\circ\text{C}$

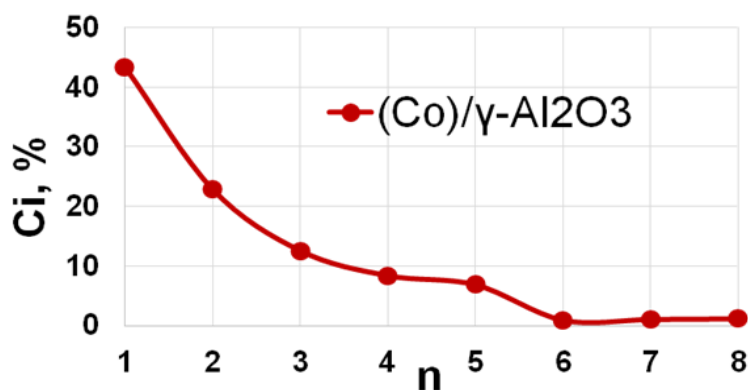


Рисунок 3.7 – Розподіл вуглеводневих продуктів при $t = 240^\circ\text{C}$

При температурі 240°C на монодисперсному каталізаторі утворювався лише метан, тому на рисунку 3.7 результати по монодисперсному каталізаторі не були відображені.

При підвищенні температури проведення експерименту ще на 25 °С, в результаті реакції утворювався в основному метан. Тому далі проводити дослідження було не доцільно.

Як видно з результатів, полідисперсний каталізатор, отриманий методом просочення (Co)/Y-Al₂O₃ виявив на порядок вищу активність в порівнянні з монодисперсним (рис. 3.4). Однак, монодисперсний каталізатор показав високу селективність за нижчими вуглеводнями.

Також в порівнянні з монодисперсним, на полідисперсному каталізаторі, що отриманий методом просочення, в реакції гідрування СО спостерігається утворення широкого спектру вуглеводнів – від метану до сполук, що містять до 8 атомів вуглецю в молекулах. В той час на монодисперсних каталізаторах основним продуктом гідрування СО виявився метан.

Також з результатів можна зробити висновки, що при зниженні температури в реакторі, для полідисперсного каталізатору спостерігається зниження показника метанування, що в свою чергу веде до збільшення виходу більш важких вуглеводневих сполук, в той час як метан на монодисперсному каталізаторі складав основний процент виходу продукту.

3.3 Другий експеримент

Метою другого експерименту було дослідження впливу модифікування поверхні каталізатору на основі кобальту іонами металів, а саме магнію.

В якості носія було використано промисловий зразок КСКГ. Каталізатор було отримано стандартним методом просочення носія водним розчином нітрату кобальту, в якому активною фазою виступають частинки полідисперсного кобальту.

Приготування каталізатору

Сферичний КСКГ (кульки розміром 3-5 мм) вагою 590 г прожарюється на повітрі за 250 °С протягом 3 годин. Після охолодження силікагель просочується

на повну вологоємність водним розчином нітрату магнію ($110 \text{ г } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 385 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$ дистил.).

Просочення проводили за кімнатної температури за інтенсивному перемішуванні та залишали на ніч, потім знову перемішували. Далі проводили сушку на повітрі за 150°C протягом 8 год.

Після сушки слідувала кальцинація на повітрі за 350°C (10 год). Охолоджений прожарений контакт просочували на повну вологоємність водним розчином нітрату кобальту ($930 \text{ г } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 380 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$ дистилату) за кімнатної температури з інтенсивним перемішуванням протягом 4 годин. Просочену контактну масу сушили на повітрі за 150°C , інтенсивно перемішуючи 8 годин. Далі кальцинація на повітрі за 350°C протягом 10 годин.

Після прожарювання охолоджували в потоці інертного газу (азот, аргон) до 260°C . Далі відновлювали газовою сумішшю $\text{Ar} + \text{H}_2$ із вмістом водню 3-5 об% з підвищенням температури до 350°C протягом 14 годин за об'ємної швидкості 3-4 тис. год^{-1} (приблизно 3500 л/година по відновній суміші).

Далі відновлений каталізатор охолоджували до кімнатної температури, продували азотом і потім пасивували в потоці азоту, що містить кисень (0,5 об%), доти вміст кисню на вході і виході був однаковим (приблизно 14 годин).

Умови проведення експерименту

Дослідження реакції проводили на тій самій установці з використанням реактора проточного типу з фіксованим шаром каталізатору (рис. 3.1).

Наважка каталізаторів складала 0,3 г. Перед експериментом каталізатор також відновлювався. Умови відновлення каталізатору:

- температура – 350°C ;
- час – 10 год.;
- швидкість газового потоку – 30 мл/хв;
- Склад газової суміші: $\text{Ar} + \text{H}_2$ із вмістом водню 33 об%
- тиск – 1 атм.

Умови проведення експерименту:

- температура – варіювалась в межах 250⁰С - 300⁰С;
- час – 30 хв.;
- швидкість газового потоку – 40 мл/хв;
- Склад газової суміші – Н₂:СО = 3:1;
- тиск – 1 атм.

В результаті проведення експерименту, було отримано графіки з хроматографів ЛХМ та Selmi, за допомогою яких було розраховано кількість вуглеводневих продуктів реакції. Приклад хроматограм, при температурі реакції 300 °С показано на рисунках 3.8 та 3.9.

Як видно з графіків, в результаті реакції, було утворено ряд вуглеводневих продуктів, молекули яких мають в своєму ланцюгу від 1 до 7 атомів карбону. Розподіл продуктів за кількістю утвореної речовини наведено на рисунку 3.10.

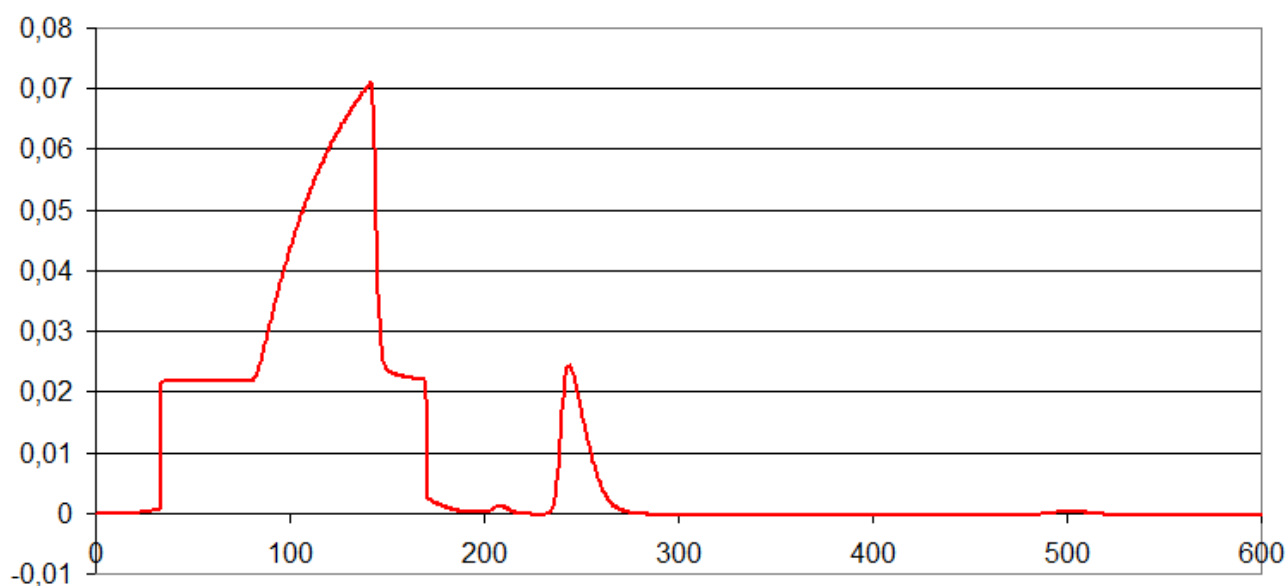


Рисунок 3.8 – хроматограма ЛХМ

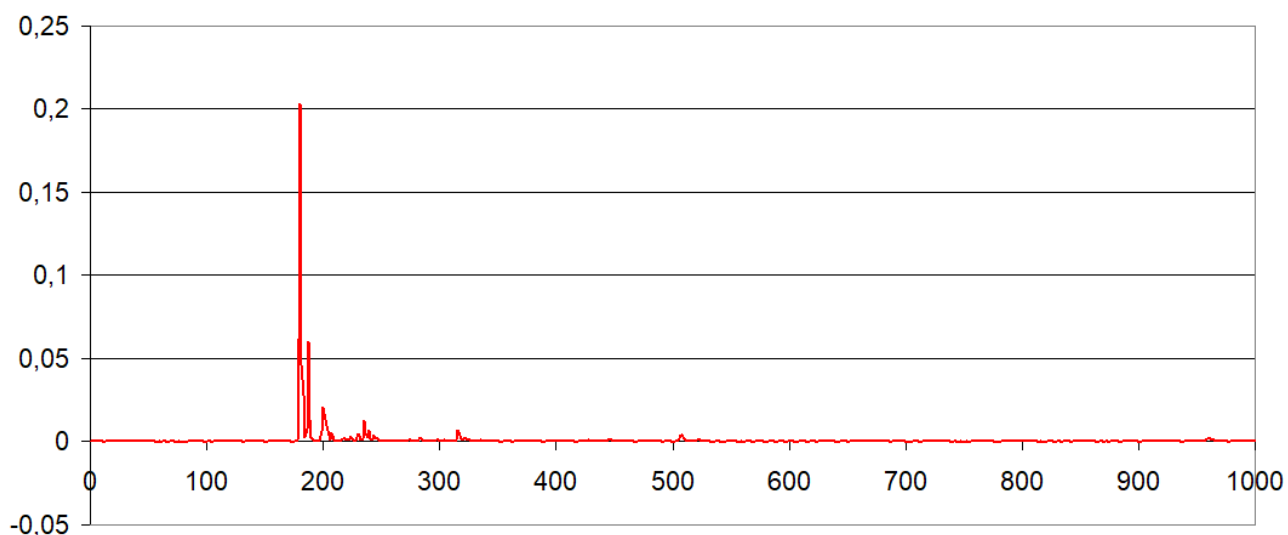


Рисунок 3.9 – хроматограма Selmi

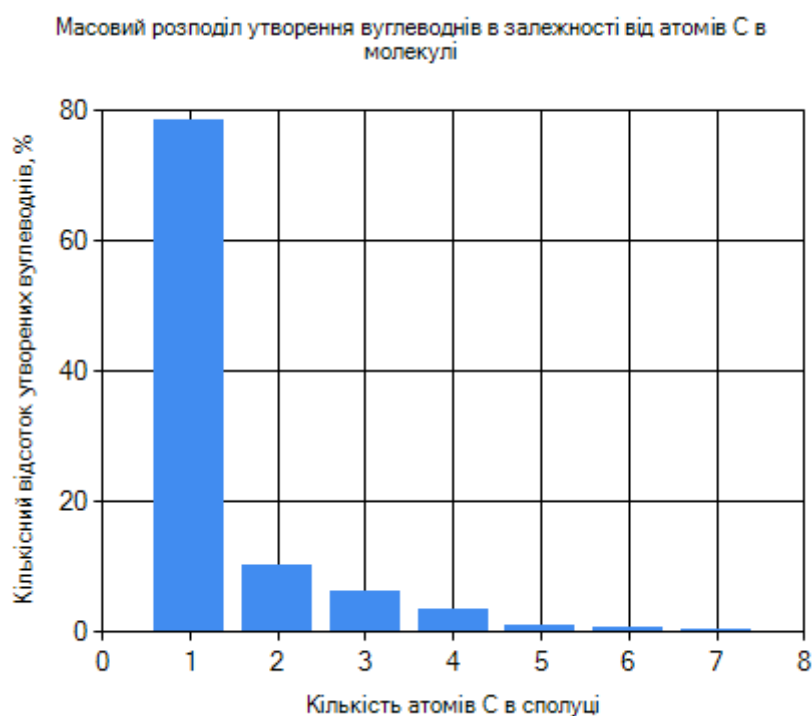


Рисунок 3.10 – Розподіл продуктів за кількістю утвореної речовини

Як видно з рисунку 3.10 – майже 80% кількості утвореного продукту складає метан, а інші 20% – вуглеводневі продукти що містять від 2 до 7 атомів вуглецю в молекулі.

3.4 Висновки за розділом

Як видно з отриманих даних – дана процес Фішера-Тропша протікає досить повільно та неселективно.

З результатів першого експерименту можна зробити висновки, що полідисперсний каталізатор, отриманий методом просочення (Co)/Y-Al₂O₃ виявив на порядок вищу активність в порівнянні з монодисперсним (рис. 3.4). Однак, монодисперсний каталізатор показав високу селективність за нижчими вуглеводнями. Звідси можна зробити висновки, що розмір частинок каталізатору впливає на склад продуктів реакції

Також в порівнянні з монодисперсним, на полідисперсному каталізаторі, що отриманий методом просочення, в реакції гідрування СО спостерігається утворення широкого спектру вуглеводнів – від метану до сполук, що містять до 8 атомів вуглецю в молекулах. В той час на монодисперсних каталізаторах основним продуктом гідрування монооксиду вуглецю виявився метан.

З результатів другого експерименту можна зробити висновки, що традиційний каталізатор на основі кобальта, який використовується процесі Фішера-Тропша, не показав ніяких аномалій в розподілі продуктів реакції.

Отриманий розподіл продуктів показав, що майже 80% кількості утвореного продукту складає метан, а решта 20% – вуглеводневі продукти що містять від 2 до 7 атомів вуглецю в молекулах.

В результаті проведених експериментів було отримано достатньо даних для подальшого проведення розрахунку констант швидкості та кінетики процесу Фішера-Тропша.

4 ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ

4.1 Прийняті допущення при моделюванні

Так як установка має реактор з невеликими розмірами, з дуже малою кількістю каталізатора, який напильний на носії, то внаслідок цього в реакторі утворюється мало вуглеводневих продуктів.

Як наслідок, для розрахунків можна прийняти наступні допущення:

1. Так як в реакторі підтримувалася постійною температура, то слід зазначити, що реактор працює в ізотермічному режимі, тобто:

$$T = \text{const}; \quad \frac{dT}{dt} = 0$$

2. Так як тиск в реакторі складав 1 атм., і підтримувався на даному рівні, то можна зазначити, що тиск також не змінювався в часі, тобто:

$$P = \text{const}; \quad \frac{dP}{dt} = 0$$

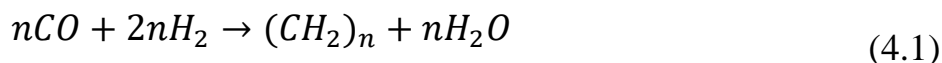
3. Концентрація CO та H₂ взяті в великому надлишку, і залишаються майже незмінними в часі, тобто:

$$C_{CO} = \text{const}; \quad \frac{dC_{CO}}{dt} = 0$$

$$C_{H_2} = \text{const}; \quad \frac{dC_{H_2}}{dt} = 0$$

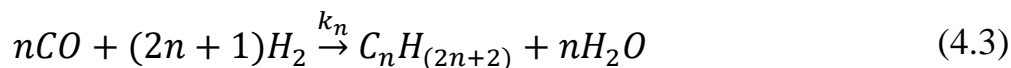
4.2 Вирішення зворотної задачі хімічної кінетики

Процес Фішера-Тропша на кобальтових каталізаторах в загальному випадку описується наступними формулами:



де $n = 1, 2, 3, \dots$

Так як ці рівняння виражають два послідовних процеса, для зручності, з'єднаємо рівняння, і запишемо загальну формулу утворення вуглеводнів в процесі Фішера-Тропша:



де k_n – константа швидкості n -ї реакції.

Швидкість утворення вуглеводнів в системі виражається наступною формулою:

$$\frac{dC_{C_nH_{(2n+2)}}}{dt} = w_{C_nH_{(2n+2)}} = k_n * C_{CO}^n * C_{H_2}^{(2n+1)} \quad (4.4)$$

Для зручності позначимо концентрації продуктів реакції по кількості вуглеводнів в ланцюгу: $C1 - C_{CH_4}$; $C2 - C_{C_2H_6}$; ...; $Cn - C_{C_nH_{(2n+2)}}$. Тоді швидкість реакції можна виразити наступною формулою:

$$\frac{dCn}{dt} = w_n = k_n * C_{CO}^n * C_{H_2}^{(2n+1)} \quad (4.5)$$

Замінімо похідну концентрації продуктів за часом на скінченні різниці:

$$\frac{dCn}{dt} = \frac{\Delta Cn}{\Delta t} = \frac{Cn_i - Cn_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} \quad (4.6)$$

Де Cn_i , Cn_{i-1} – значення концентрації вуглеводневих компонентів n в відповідні моменти часу t_i , t_{i-1} . Таким чином отримуємо формулу для обчислення концентрації компонентів від часу проведення реакції:

$$Cn_i = Cn_{i-1} + k_n * C_{CO}^n * C_{H_2}^{(2n+1)} * (t_i - t_{i-1}) \quad (4.7)$$

Беручи до уваги, що концентрації CO та H_2 взяті в великому надлишку, і залишаються майже незмінними в часі, ми можемо розрахувати константу швидкості для кожної реакції за наступною формулою:

$$\ln(w_n) = \ln(k_n) + n * \ln(C_{CO}) + (2n + 1) * \ln(C_{H_2})$$

Звідси:

$$k_n = e^{\ln(w_n) - n * \ln(C_{CO}) - (2n+1) * \ln(C_{H_2})} \quad (4.8)$$

$$k_n = \frac{e^{\ln(w_n)}}{e^{n * \ln(C_{CO})} * e^{(2n+1) * \ln(C_{H_2})}}$$

4.3 Розрахунок кількості продуктів реакції

Для початку, запишемо баланс по кількості речовини, які входять в реактор, і які виходять з реактора:

- Вхід в реактор: CO, H₂. Загальна кількість речовин, що входить в реактор:

$$N^0 = N_{CO}^0 + N_{H_2}^0 \quad (4.10)$$

- Продукти реакції: CO, H₂, H₂O, C₁, C₂, ..., C_n; де C₁, C₂, ..., C_n – вуглеводневі продукти з кількістю вуглецю в ланцюзі 1, 2, ..., n.

Загальна кількість продуктів реакції речовин, на виході з реактора:

$$N = N_{CO} + N_{H_2} + N_{H_2O} + N_{C_1} + N_{C_2} + \dots + N_{C_n} \quad (4.11)$$

Запишемо систему рівнянь реакцій для системи (4.3):

$$\left\{ \begin{array}{l} CO + 3H_2 \xrightarrow{k_1} CH_4 + H_2O \\ 2CO + 5H_2 \xrightarrow{k_2} C_2H_6 + 2H_2O \\ \dots \\ nCO + (2n+1)H_2 \xrightarrow{k_n} C_nH_{(2n+2)} + nH_2O \end{array} \right.$$

Далі запишемо кількість речовин CO, H₂ та H₂O, після реакції:

$$N_{CO} = N_{CO}^0 - N_{C_1} - 2N_{C_2} - \dots - nN_{C_n} \quad (4.12)$$

$$N_{H_2} = N_{H_2}^0 - 3N_{C_1} - 5N_{C_2} - \dots - (2n+1)N_{C_n} \quad (4.13)$$

$$N_{H_2O} = N_{C_1} + 2N_{C_2} + \dots + nN_{C_n} \quad (4.14)$$

Підставивши рівняння (4.12), (4.13) та (4.14) в рівняння (4.11), отримаємо:

$$\begin{aligned} N &= (N_{CO}^0 - N_{C_1} - 2N_{C_2} - \dots - nN_{C_n}) + (N_{H_2}^0 - 3N_{C_1} - 5N_{C_2} - \dots \\ &\dots - [2n+1]N_{C_n}) + (N_{C_1} + 2N_{C_2} + \dots + nN_{C_n}) + N_{C_1} + N_{C_2} + \dots + N_{C_n} \end{aligned}$$

Скоротивши, отримаємо:

$$N = N_{CO}^0 + N_{H_2}^0 - 2N_{C_1} - 4N_{C_2} - \dots - 2nN_{C_n} \quad (4.15)$$

або підставивши (4.10) та (4.12) в (4.15), отримаємо:

$$N = N^0 + 2N_{CO} - 2N_{CO}^0 \quad (4.16)$$

Маючи абсолютні калібровки, з хроматограми ЛХМ, можна знайти об'єм CO, H₂ та C₁ після реакції, знайшовши площі піків, які відповідають даним речовинам (рис. 4.1).

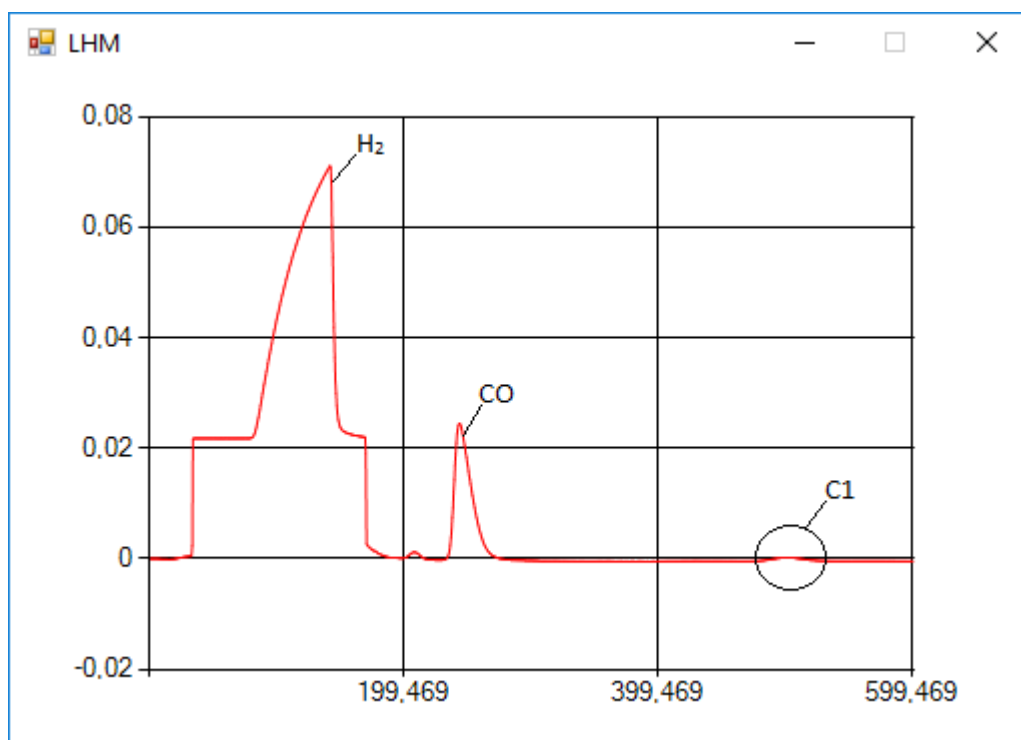


Рисунок 4.1 – Хроматограма ЛХМ

Знаючи об'єми даних речовин, ми можемо знайти їх об'ємні концентрації за формулами:

$$\mu_{CO} = V_{CO} / V_p = N_{CO} / N \quad (4.17)$$

$$\mu_{H_2} = V_{H_2} / V_p = N_{H_2} / N \quad (4.18)$$

$$\mu_{C_1} = V_{C_1} / V_p = N_{C_1} / N \quad (4.19)$$

де V_p – об'єм петлі для проби в хроматографі ЛХМ; V_{CO} , V_{H_2} , V_{C_1} – об'єми CO, H₂ та C₁ відповідно;

$$N_{CO} = \mu_{CO} * N \quad (4.20)$$

$$N_{H_2} = \mu_{H_2} * N \quad (4.21)$$

$$N_{C_1} = \mu_{C_1} * N \quad (4.22)$$

Підставивши рівняння (4.20) в рівняння (4.16), отримаємо:

$$N = N^0 + 2n * \mu_{CO} * N - 2n * N_{CO}^0 \quad (4.23)$$

Після перетворень, отримаємо:

$$N = \frac{N^0 - 2 * N_{CO}^0}{1 - 2 * \mu_{CO}} \quad (4.24)$$

Знайшовши загальну кількість речовини після реакції, ми можемо обрахувати кількість утвореного метану за формулою (4.22).

З хроматографа Selmi відомо, що співвідношення мас отриманих вуглеводневих продуктів, прямо пропорційні співвідношенням площ піків, які відповідають даним речовинам (рис. 4.2). Тобто для нашої системи ми можемо записати:

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{m_{C2}}{m_{C1}}; \frac{S_3}{S_1} = \frac{m_{C3}}{m_{C1}} \dots$$

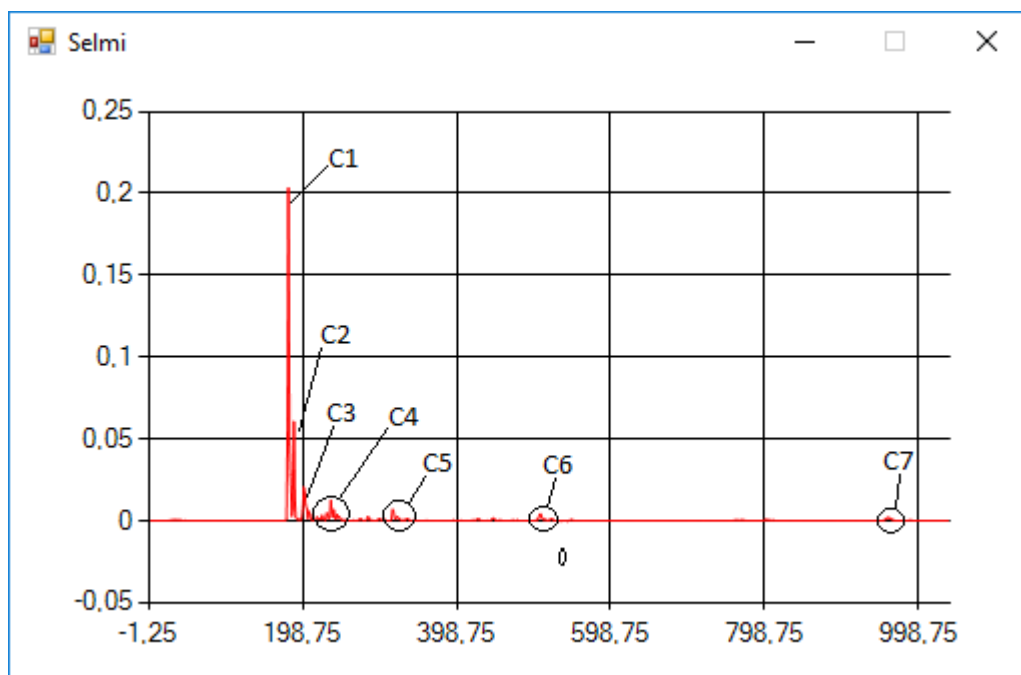


Рисунок 4.2 – Хроматограма Selmi

Знайшовши масу C_1 за формулою (4.25), можна знайти маси інших вуглеводневих продуктів реакції за допомогою формули (4.26).

$$m_{C1} = N_{C1} * Mr_{C1} \quad (4.25)$$

$$m_{Cn} = m_{C1} * \frac{S_n}{S_1} \quad (4.26)$$

Знаючи маси вуглеводнів, також можна знайти і їх кількість та концентрацію:

$$N_{Cn} = \frac{m_{Cn}}{Mr_{Cn}} \quad (4.27)$$

$$C_{Cn} = \frac{N_{Cn}}{V_p} \quad (4.28)$$

Для наочності, було приведено приклад розрахунку кількості продуктів реакції, використовуючи алгоритм, який приведений в даному розділі.

4.4 Приклад розрахунку кількості продуктів реакції

Для розрахунку використовувалися експериментальні дані, отримані при наступних умовах проведення експерименту:

- швидкість потоку CO – 10 мл/хв;
- швидкість потоку H₂ – 30 мл/хв;
- температура в реакторі – 300°C.

Для початку потрібно з хроматограми ЛХМ знайти кількість CO та CH₄ на виході з реактора. Для цього потрібно з графіку, зображеного на рисунку 4.1, знайти площі відповідних піків, та помножити їх на коефіцієнт пропорційності, який відображає зв'язок об'єму відповідної речовини з площею відповідного піку.

$$V_{CO} = 1.6 * 0.3846 = 0.61538 \text{ мл}$$

$$V_{C1} = 0.75 * 0.01646 = 0.01235 \text{ мл}$$

Далі знаючи об'єм CO та CH₄, знайдемо їх мольні концентрації, використовуючи формули (4.17) та (4.19).

$$\mu_{CO} = 0.6153 / 4.5 = 0.13675$$

$$\mu_{C1} = 0.01235 / 4.5 = 0.00274$$

Далі, знаючи кількість речовини на вході в реактор, за формулою (4.24) визначаємо загальну кількість речовини на виході з реактору:

$$N = \frac{2.009 * 10^{-4} - 2 * 5.02 * 10^{-5}}{1 - 2 * 0.13675} = 1.382 * 10^{-4} \text{ моль}$$

Після цього, знаючи загальну кількість речовини на виході з реактору та мольну концентрацію CH_4 , за формулами (4.22) та (4.25) знаходимо кількість та масу утвореного метану:

$$N_{C_1} = 2.74 * 10^{-4} * 1.382 * 10^{-4} = 3.79 * 10^{-7} \text{ моль}$$

$$m_{C_1} = 3.79 * 10^{-7} * 16 = 6.071 * 10^{-6} \text{ г}$$

Далі, знаючи масу метану на виході з реактору та визначивши площі піків для вуглеводневих речовин з хроматограми Selmi (рис. 4.2), визначимо за формулами (4.26) та (2.27) масу та кількість для кожної речовини окремо:

$$m_{C_2} = 6.071 * 10^{-6} * \frac{0.11209}{0.46626} = 1.459 * 10^{-6} \text{ г}$$

$$m_{C_3} = 6.071 * 10^{-6} * \frac{0.10057}{0.46626} = 1.309 * 10^{-6} \text{ г}$$

$$m_{C_4} = 6.071 * 10^{-6} * \frac{0.07328}{0.46626} = 9.541 * 10^{-7} \text{ г}$$

$$m_{C_5} = 6.071 * 10^{-6} * \frac{0.02192}{0.46626} = 2.854 * 10^{-7} \text{ г}$$

$$m_{C_6} = 6.071 * 10^{-6} * \frac{0.0232}{0.46626} = 3.021 * 10^{-7} \text{ г}$$

$$m_{C_7} = 6.071 * 10^{-6} * \frac{0.01374}{0.46626} = 1.789 * 10^{-7} \text{ г}$$

$$N_{C_2} = \frac{1.459 * 10^{-6}}{30} = 4.865 * 10^{-8} \text{ моль}$$

$$N_{C_3} = \frac{1.309 * 10^{-6}}{44} = 2.976 * 10^{-8} \text{ моль}$$

$$N_{C_4} = \frac{9.541 * 10^{-7}}{58} = 1.645 * 10^{-8} \text{ моль}$$

$$N_{C_5} = \frac{2.854 * 10^{-7}}{72} = 3.964 * 10^{-9} \text{ моль}$$

$$N_{C_6} = \frac{3.021 * 10^{-7}}{86} = 3.513 * 10^{-9} \text{ моль}$$

$$N_{C_7} = \frac{1.789 * 10^{-7}}{100} = 1.789 * 10^{-9} \text{ моль}$$

Після цього, знаючи кількість кожної речовини та об'єм реактора, за формулою (4.28) можна визначити концентрацію кожного компонента:

$$C_{C_1} = \frac{3.79 * 10^{-7}}{0.0045} = 8.432 * 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$C_{C_2} = \frac{4.865 * 10^{-8}}{0.0045} = 1.081 * 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$C_{C_3} = \frac{2.976 * 10^{-8}}{0.0045} = 6.614 * 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$C_{C_4} = \frac{1.645 * 10^{-8}}{0.0045} = 3.656 * 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$C_{C_5} = \frac{3.964 * 10^{-9}}{0.0045} = 8.809 * 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$C_{C_6} = \frac{3.513 * 10^{-9}}{0.0045} = 7.806 * 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$C_{C_7} = \frac{1.789 * 10^{-9}}{0.0045} = 3.976 * 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Після даного розрахунку, знаючи концентрацію продуктів реакції, можна перейти до розрахунку констант швидкості реакцій.

4.5 Висновки за розділом

Для опису процесу Фішера-Тропша було запропоновано систему рівнянь (4.3), яка дає загальне уявлення про перебіг процесу.

Для математичного опису перебігу процесу Фішера-Тропша, було запропоновано систему рівнянь (4.7), для якої за допомогою системи (4.8), знаходяться константи швидкості для кожної реакції окремо (рішення прямої і зворотної задачі хімічної кінетики).

Для розрахунку кількості продуктів реакції було розроблено алгоритм, який наведений в пункті 4.3. Даний алгоритм складається з наступних пунктів:

1. Визначення площ піків в хроматограмі ЛХМ для CO та CH₄.
2. Визначення об'єму CO та CH₄, на виході з реактору.
3. Визначення мольної концентрації CO та CH₄ за формулами (4.20) та (4.22).
4. Знаходження загальної кількості речовини на виході з реактору, знаючи початкову кількість речовин на вході в реактор за формулою (4.24).
5. Знаходження кількості та маси метану, утвореного в реакції, використовуючи формули (4.22) та (4.25).
6. Визначення площ піків для вуглеводневих продуктів в хроматограмі Selmi.
7. Знаходження маси, кількості, та концентрацій вуглеводневих продуктів реакції за формулами (4.26), (4.27) та (4.28).

Приклад використання даного алгоритму розрахунку кількості продуктів реакції, наведений в пункті 4.4.

Після даного розрахунку, знаючи концентрацію продуктів реакції, можна перейти до розрахунку констант швидкості реакцій.

5 РОЗРОБКА ПРОГРАМНОГО ПРОЕКТУ

Для розрахунку кінетики процесу Фішера-Тропша, та для знаходження констант швидкості реакцій, було створено програмний проект, який розроблявся в середовищі MS Visual Studio 2017 на мові C# з використанням технологій .NET Framework v4.6.

Для розрахунку та аналізу даних, було розглянуто конкретну модель процесу для даних, отриманих в ході проведених натурних експериментів.

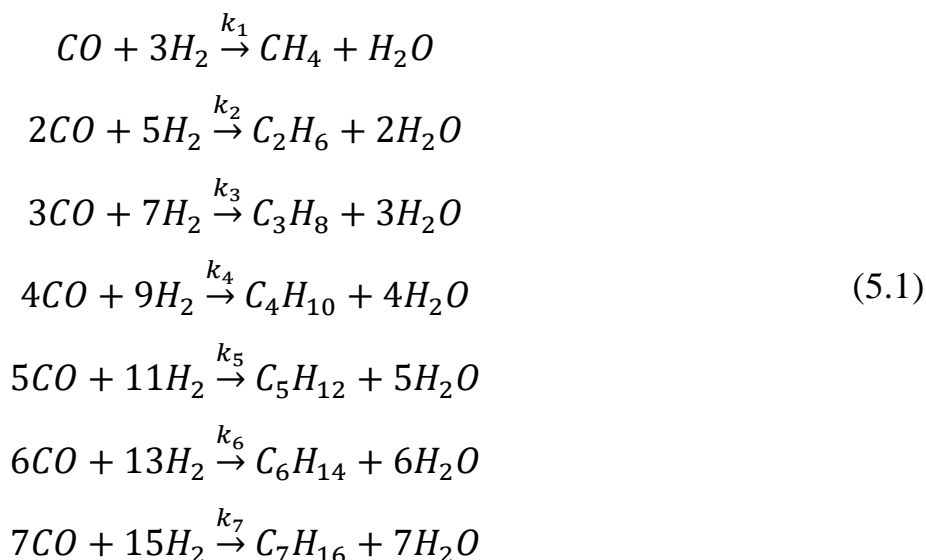
Для початку розберемо схему розрахунку, яка використовується в розробленому програмному продукті.

5.1 Рішення зворотної задачі по отриманим експериментальним даним

Після розрахунку кількості утворених вуглеводневих речовин, можна перейти до розрахунку констант швидкості реакцій процесу Фішера-Тропша.

Для рішення зворотної задачі по отриманим експериментальним даним, було використано алгоритм, наведений в пункті 4.2.

Для початку за формулою (4.3), запишемо модель системи для отриманих експериментальних даних:



Для даної системи, за формулою (4.5), запишемо формули для розрахунку швидкості утворення вуглеводнів в системі:

$$\begin{aligned}
\frac{dC1}{dt} &= w_1 = k_1 * C_{CO} * C_{H2}^3 \\
\frac{dC2}{dt} &= w_2 = k_2 * C_{CO}^2 * C_{H2}^5 \\
\frac{dC3}{dt} &= w_3 = k_3 * C_{CO}^3 * C_{H2}^7 \\
\frac{dC4}{dt} &= w_4 = k_4 * C_{CO}^4 * C_{H2}^9 \\
\frac{dC5}{dt} &= w_5 = k_5 * C_{CO}^5 * C_{H2}^{11} \\
\frac{dC6}{dt} &= w_6 = k_6 * C_{CO}^6 * C_{H2}^{13} \\
\frac{dC7}{dt} &= w_7 = k_7 * C_{CO}^7 * C_{H2}^{15}
\end{aligned} \tag{5.2}$$

Далі за формулою (4.6), обрахуємо швидкість для кожної реакції, та за формулою (4.8) знайдемо константи швидкості для кожної реакції:

$$\begin{aligned}
k_1 &= \frac{e^{\ln(w_1)}}{e^{\ln(C_{CO})} * e^{3*\ln(C_{H2})}} \\
k_2 &= \frac{e^{\ln(w_2)}}{e^{2*\ln(C_{CO})} * e^{5*\ln(C_{H2})}} \\
k_3 &= \frac{e^{\ln(w_3)}}{e^{3*\ln(C_{CO})} * e^{7*\ln(C_{H2})}} \\
k_4 &= \frac{e^{\ln(w_4)}}{e^{4*\ln(C_{CO})} * e^{9*\ln(C_{H2})}} \\
k_5 &= \frac{e^{\ln(w_5)}}{e^{5*\ln(C_{CO})} * e^{11*\ln(C_{H2})}} \\
k_6 &= \frac{e^{\ln(w_6)}}{e^{6*\ln(C_{CO})} * e^{13*\ln(C_{H2})}} \\
k_7 &= \frac{e^{\ln(w_7)}}{e^{7*\ln(C_{CO})} * e^{15*\ln(C_{H2})}}
\end{aligned} \tag{5.3}$$

Знаючи константи швидкості реакції, за формулою (4.7), можна відобразити залежність концентрації продуктів від часу проведення реакції:

$$\begin{aligned}
 C1_i &= C1_{i-1} + k_1 * C_{CO}^1 * C_{H2}^3 * (t_i - t_{i-1}) \\
 C2_i &= C2_{i-1} + k_2 * C_{CO}^2 * C_{H2}^5 * (t_i - t_{i-1}) \\
 C3_i &= C3_{i-1} + k_3 * C_{CO}^3 * C_{H2}^7 * (t_i - t_{i-1}) \\
 C4_i &= C4_{i-1} + k_4 * C_{CO}^4 * C_{H2}^9 * (t_i - t_{i-1}) \\
 C5_i &= C5_{i-1} + k_5 * C_{CO}^5 * C_{H2}^{11} * (t_i - t_{i-1}) \\
 C6_i &= C6_{i-1} + k_6 * C_{CO}^6 * C_{H2}^{13} * (t_i - t_{i-1}) \\
 C7_i &= C7_{i-1} + k_7 * C_{CO}^7 * C_{H2}^{15} * (t_i - t_{i-1})
 \end{aligned}
 \tag{5.4}$$

Приклад рішення прямої задачі хімічної кінетики в програмному продукті за розрахованими константами швидкості, зображено на рисунку 5.4.

Після цього, розрахувавши вихідні концентрації компонентів, та маючи експериментально отримані значення концентрацій продуктів реакції на виході з реактора, можна провести аналіз отриманих даних.

5.2 Структура обчислювального модуля

В даний програмний продукт входять наступні компоненти:

- Файли форм: Form1.cs, Form2.cs, FormGraph.cs, FormHelp.cs;
- Файли проекту: Program.cs, Controller.cs, Model.cs, DB.cs.

Схема взаємодії файлів та форм представлена на рисунку 5.1.

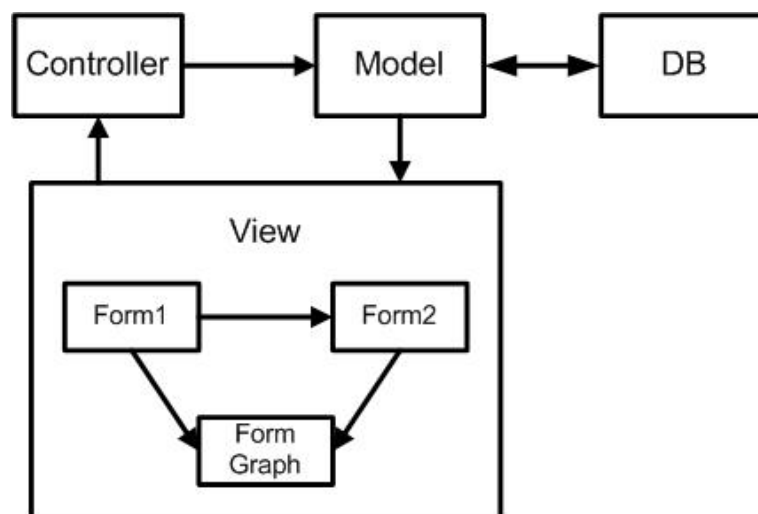


Рисунок 5.1 – Схема взаємодії між файлами та формами програмного модуля

Призначення основних елементів модуля наведено в таблицях 5.1 – 5.3.

Таблиця 5.1 – Основні елементи обчислювального модуля в «Form1»

Елемент	Назва	Призначення
1	2	3
Форма (Form)	Form1.cs	Основна форма, що містить дві бази даних з експериментальними даними, взятими з хроматографів ЛХМ та Selmi, кнопки для графічного відображення записаних хроматограм, поля для введення швидкості потоків вхідних газів в систему, так кнопку для запуску розрахунків
Таблиці (DataGridView)	dataGridView1 dataGridView2	Таблиці для відображення експериментальних даних з хроматографів ЛХМ та Selmi
Текстові поля (TextBox)	textBoxLHMDB textBoxSelmiDB	Відображають шлях до бази даних ЛХМ та Selmi
Кнопки (Button)	buttonLHMDB buttonSelmiDB	При натисканні виникає вікно, за допомогою якого користувач має можливість вказати інший шлях до відповідної бази даних
Кнопки (Button)	buttonLHM Visualised buttonSelmi Visualised	При натисканні викликається форма FormGraph, на якій відображено графік відповідної хроматограми
Блоки (GroupBox)	groupBox1 groupBox2 groupBox3	Призначені для групування елементів на формі
Текстові поля (TextBox)	textBoxCOv textBoxH2v	Призначені для введення швидкості потоків CO та H ₂ на вході в реактор

Продовження таблиці 5.1

1	2	3
Кнопка (Button)	buttonRun	При натисненні на кнопку «Запустити розрахунки», запускається процес розрахунку, результати яких представлені на формі «Form2», яка з'являється по завершенню розрахунків
Текст опису (Label)	Label1 – label4	Призначений для опису і підпису елементів керування на формі
Діалогове вікно (OpenFileDialog)	openFileDialog1	Призначене для відкриття діалогового вікна вибору текстового файлу з даними
Меню (MenuStrip)	menuStrip1	Призначене для відображення меню програми з клавішами «Довідка» та «Вихід»

Таблиця 5.2 – Основні елементи обчислювального модуля в «Form2»

Елемент	Назва	Призначення
1	2	3
Форма (Form)	Form2.cs	Форма для відображення результатів розрахунків. Містить таблицю з результатами розрахунків, діаграму, що відображає розподіл утворених продуктів, так кнопок для графічного відображення рішення прямої задачі хімічної кінетики
Блок (GroupBox)	groupBox1	Призначений для групування елементів на формі

Продовження таблиці 5.2

1	2	3
Текстові поля (TextBox)	textBoxVH2 textBoxVCO textBoxVC1	Призначені для відображення розрахованих даних, а саме об'єму H_2 , CO , та CH_4 , що вийшли з реактора
Текстові поля (TextBox)	textBoxnH2 textBoxnCO textBoxnC1	Призначені для відображення розрахованих даних, а саме мольної концентрації H_2 , CO , та CH_4 , в розрахунку моль речовини на моль всіх речовин, що вийшли з реактора
Таблиця (DataGridView)	dataGridViewSelmi Data	Призначена для відображення розрахованих даних, а саме площі піків, кількості речовини, концентрації, та константи швидкості реакцій утворення вуглеводневих продуктів
Діаграма (Chart)	chart1	Призначена для відображення у вигляді діаграми розподілу кількості вуглеводневих продуктів в залежності від кількості атомів вуглецю в молекулі
Кнопки (Button)	buttonVisualise Product buttonVisualise COH2	При натисканні запускається розрахунок прямої задачі хімічної кінетики за розрахованими константами швидкості реакцій. В результаті розрахунків будується графік залежності концентрацій продуктів реакції та CO і H_2 відповідно

Продовження таблиці 5.2

1	2	3
Меню (MenuStrip)	menuStrip1	Призначене для відображення меню програми з клавішами «Довідка» та «Закрити вікно»

Таблиця 5.3 – Основні елементи обчислювального модуля в «FormGraph»

Елемент	Назва	Призначення
1	2	3
Форма (Form)	FormGraph.cs	Форма для графічного відображення результатів розрахунків
Діаграма (Chart)	chart1	Призначена для відображення графічних залежностей типу $y = f(x)$

Розроблений програмний модуль складається з наступних процедур обробки подій, що наведені в таблицях 5.4 – 5.8.

Таблиця 5.4 – Процедури обчислювального модуля в файлі «Form1.cs»

Назва процедури	Призначення
1	2
buttonLHMDB_Click	Обробка процедури натиснення кнопки «Відкрити», для вибору файлу з базою даних ЛХМ
buttonSelmiDB_Click	Обробка процедури натиснення кнопки «Відкрити», для вибору файлу з базою даних Selmi
buttonLHMVisualised_Click	Обробка процедури натиснення кнопки «Відобразити графічно», для відображення хроматограми ЛХМ в формі «FormGraph»
buttonSelmiVisualised_Click	Обробка процедури натиснення кнопки «Відобразити графічно», для відображення хроматограми Selmi в формі «FormGraph»
buttonRun_Click	Обробка процедури натиснення кнопки «Запустити розрахунки», для виклику процедури виконання розрахунків

Продовження таблиці 5.4

1	2
HelpToolStripMenuItem_ Click	Обробка процедури натиснення кнопки меню «Довідка», для виклику вікна з довідковою інформацією
ExitToolStripMenuItem_ Click	Обробка процедури натиснення кнопки меню «Вихід», для закриття програми

Таблиця 5.5 – Процедури обчислювального модуля в файлі «Form2.cs»

Назва процедури	Призначення
1	2
buttonVisualiseProduct_ Click	Обробка процедури натиснення кнопки «Концентрація продуктів реакції від часу», для відображення результатів розрахунків у вигляді графічної залежності концентрації вуглеводневих продуктів від часу проведення реакції
HelpToolStripMenuItem_ Click	Обробка процедури натиснення кнопки меню «Довідка», для виклику вікна з довідковою інформацією
ExitToolStripMenuItem_ Click	Обробка процедури натиснення кнопки меню «Закрити вікно», для закриття вікна з результатами розрахунків
buttonVisualiseCOH2_ Click	Обробка процедури натиснення кнопки «Концентрація CO та H ₂ від часу», для відображення результатів розрахунків у вигляді графічної залежності концентрації CO та H ₂ від часу проведення реакції

Таблиця 5.6 – Процедури обчислювального модуля в файлі «Controller.cs»

Назва процедури	Призначення
1	2
AddDB	Обробка процедури переносу даних з текстового файлу в програму. Слугує проміжною процедурою між файлами «Form1.cs» та «Model.cs»
LHMSubstanceVolume	Обробка процедури визначення об'єму CO, H ₂ та CH ₄ на виході з реактору, з хроматограми ЛХМ. Слугує проміжною процедурою між файлами «Form1.cs» та «Model.cs»
SelmiSubstanceVolume	Обробка процедури визначення масових співвідношень між вуглеводневими продуктами на виході з реактору, з хроматограми Selmi. Слугує проміжною процедурою між файлами «Form1.cs» та «Model.cs»
Calculation	Обробка процедури розрахунку кількості утворених вуглеводневих продуктів, їх концентрації, визначення констант швидкості, та відображення результатів розрахунків на формі «Form2». Слугує проміжною процедурою між файлами «Form1.cs» та «Model.cs»
ReadDataFromTable	Обробка процедури зчитування даних з таблиць DataGridView, для подальшого розрахунку. Слугує проміжною процедурою між файлами «Form1.cs» та «Model.cs»

Таблиця 5.7 – Процедури обчислювального модуля в файлі «Model.cs»

Назва процедури	Призначення
1	2
ReadDataFromTable	Обробка процедури зчитування даних з таблиць DataGridView, для подальшого розрахунку

Продовження таблиці 5.7

1	2
AddDB	Обробка процедури переносу даних з текстового файлу в програму, в таблиці «DataGrid», що розташовані на формі «Form1»
ReadDB	Обробка процедури зчитування даних з текстового файлу. Слугує проміжною процедурою між процедурою «AddDB» та файлом «Model.cs»
Area	Обробка процедури визначення площі окремого піку, взятого з хроматограм ЛХМ або Selmi
LHMOutTime	Обробка процедури пошуку часу виходу продуктів в хроматографі LHM
PeakLHMBoundaries	Обробка процедури визначення границь окремого піку в хроматограмі LHM
PeakSelmiBoundaries	Обробка процедури визначення границь окремо взятого піку в хроматограмі Selmi
SelmiPaekBoundaries	Обробка процедури визначення часу виходу продуктів, границь піків в Selmi
Round	Обробка процедури заокруглення та приведення числа до форми «#,## E»
BuildGraph	Обробка процедури побудови графіку в окремій формі «FormGraph»
Calculation	Обробка процедури розрахунку кількості утворених вуглеводневих продуктів, їх концентрації, визначення констант швидкості, та відображення результатів розрахунків на формі «Form2».
Konstanta	Обробка процедури визначення констант швидкості утворення вуглеводневих продуктів в процесі Фішера-Тропша

Таблиця 5.8 – Процедури обчислювального модуля в файлі «DB.cs»

Назва процедури	Призначення
1	2
ReadDB	Обробка процедури зчитування даних з текстового файлу
SelmiData	Клас, що містить дані про молярні маси вуглеводневих продуктів для розрахунку кількості утворених вуглеводнів
LHM	Клас, що містить дані про час виходу CO, H ₂ та CH ₄ , коефіцієнт пропорційності в хроматограмі ЛХМ, об'єм петлі проби, та об'єм реактора, що використовувався в дослідженнях

Даний програмний модуль можна використовувати для рішення прямої та зворотної задачі хімічної кінетики для процесу Фішера-Тропша з використанням будь-яких каталізаторів.

Код розробленого програмного модуля наведений в Додатку А.

5.3 Інструкція користувачу програмного модуля

Програмний модуль призначений для рішення прямої та зворотної задачі хімічної кінетики для процесу Фішера-Тропша з використанням різних каталізаторів.

Для роботи програми потрібні наступні дані:

- Дані з хроматографа ЛХМ;
- Дані з хроматографа Selmi;
- Швидкість потоків CO та H₂ на вході в реактор в розмірності мл/хв.

Графічний інтерфейс користувача, який відкривається при завантаженні програми наведено на рисунку 5.2.

При запуску програми, відкривається форма, на якій відображено дані, взяті з хроматографів ЛХМ та Selmi, інструменти для зміни файлу з даними, взятими з хроматографів, та для відображення хроматограм в графічній формі.

Також на даній формі знаходяться поля для введення швидкості потоків CO та H₂ на вході в реактор в розмірності мл/хв, та клавіша запуску розрахункової частини.

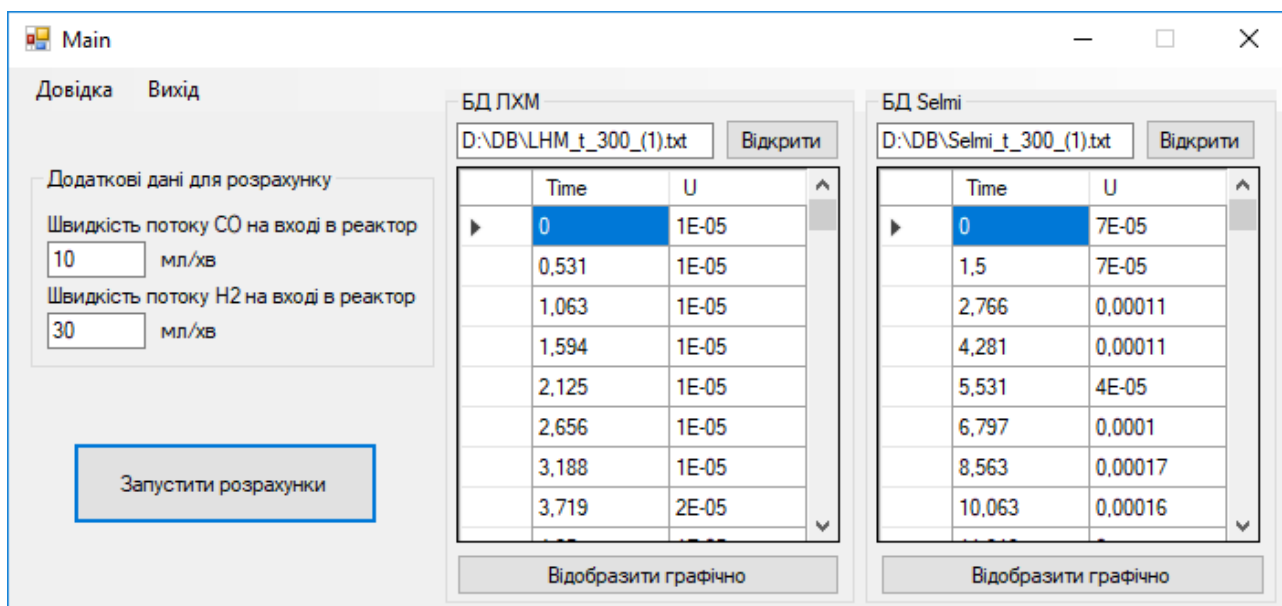


Рисунок 5.2 – Головне вікно програми

Після натиснення клавіши «Запустити розрахунки», програмний модуль розрахує кількість утворених вуглеводневих продуктів, їх концентрації, та визначить константи швидкості реакцій. Після цього, програма відкриє форму «Form2», для відображення результатів розрахунків (рис. 5.3).

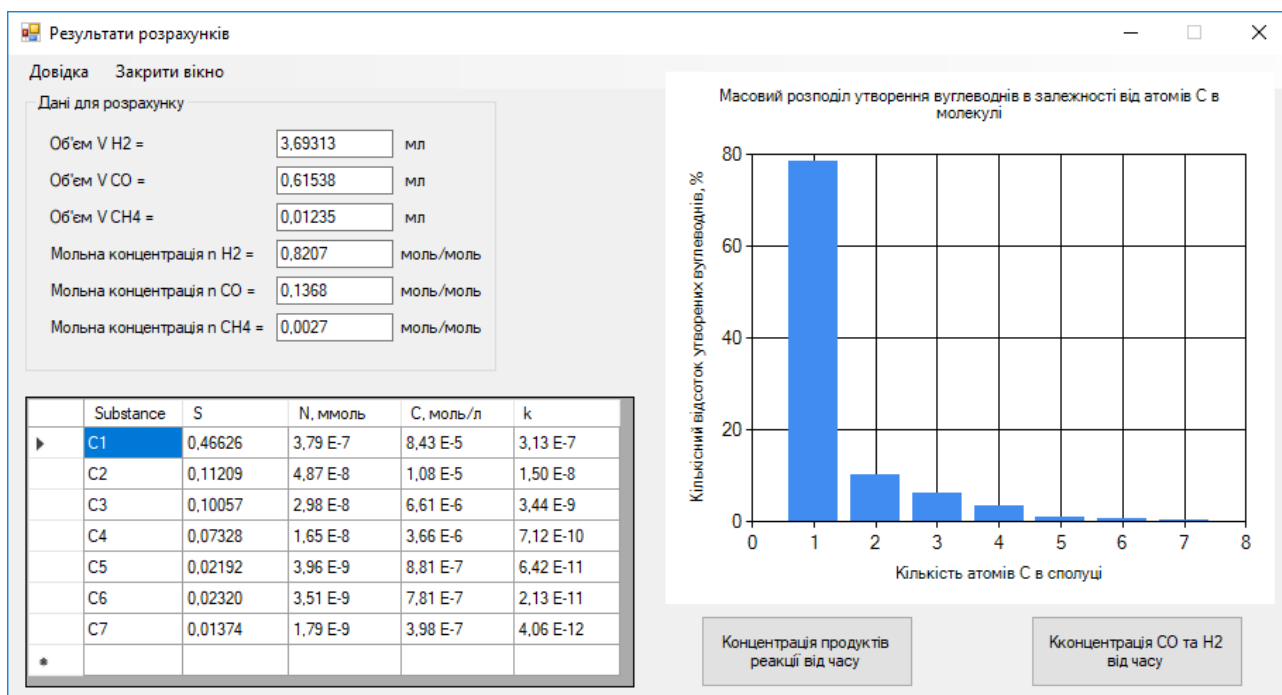


Рисунок 5.3 – Вікно з результатами розрахунків

У вікні, що відкриється в лівому верхньому куті відображено розраховані об'єми H_2 , CO та CH_4 , на виході з реактора (відносно петлі хроматографа ЛХМ, в яку для аналізу відбирається проба продуктів, що утворилися внаслідок реакції. Загальний об'єм петлі становить 4.5 мл).

Також у вікні відображені мольні концентрації H_2 , CO та CH_4 , в розрахунку моль речовини, на моль загальної кількості речовин, що вийшли з реактора.

Трохи нижче, у вікні з результатами відображено результати по розрахункам кількості, концентрації та констант швидкості утворення вуглеводневих продуктів в процесі Фішера-Тропша.

У правій частині вікна з результатами розрахунків, зображено діаграму розподілу кількості утворених вуглеводневих продуктів в залежності від кількості атомів вуглецю в молекулах.

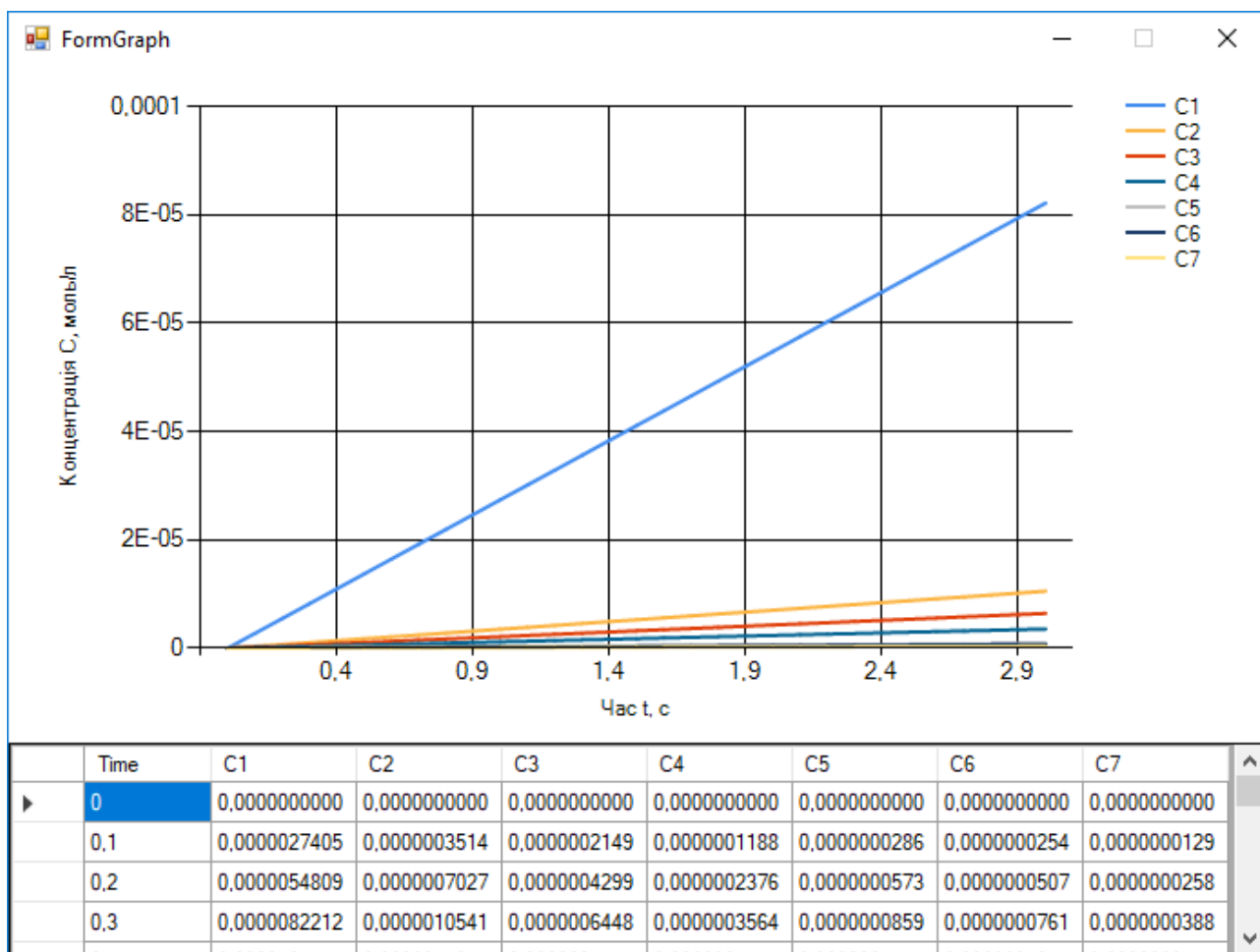


Рисунок 5.4 – Залежність концентрації вуглеводневих продуктів реакції від часу

Також у вікні з результатами розрахунків містяться 2 кнопки: кнопка «Концентрація продуктів реакції від часу», при натисненні на яку відкривається

вікно, яке зображено на рисунку 5.4, та кнопка «Концентрація CO та H₂ від часу», при натисненні на яку відкривається вікно, яке зображено на рисунку 5.5.

Також в програмі передбачена довідка, яку можна відкрити з будь-якого вікна за допомогою відповідної клавіші. Вигляд вікна з довідкою зображено на рисунку 5.6.

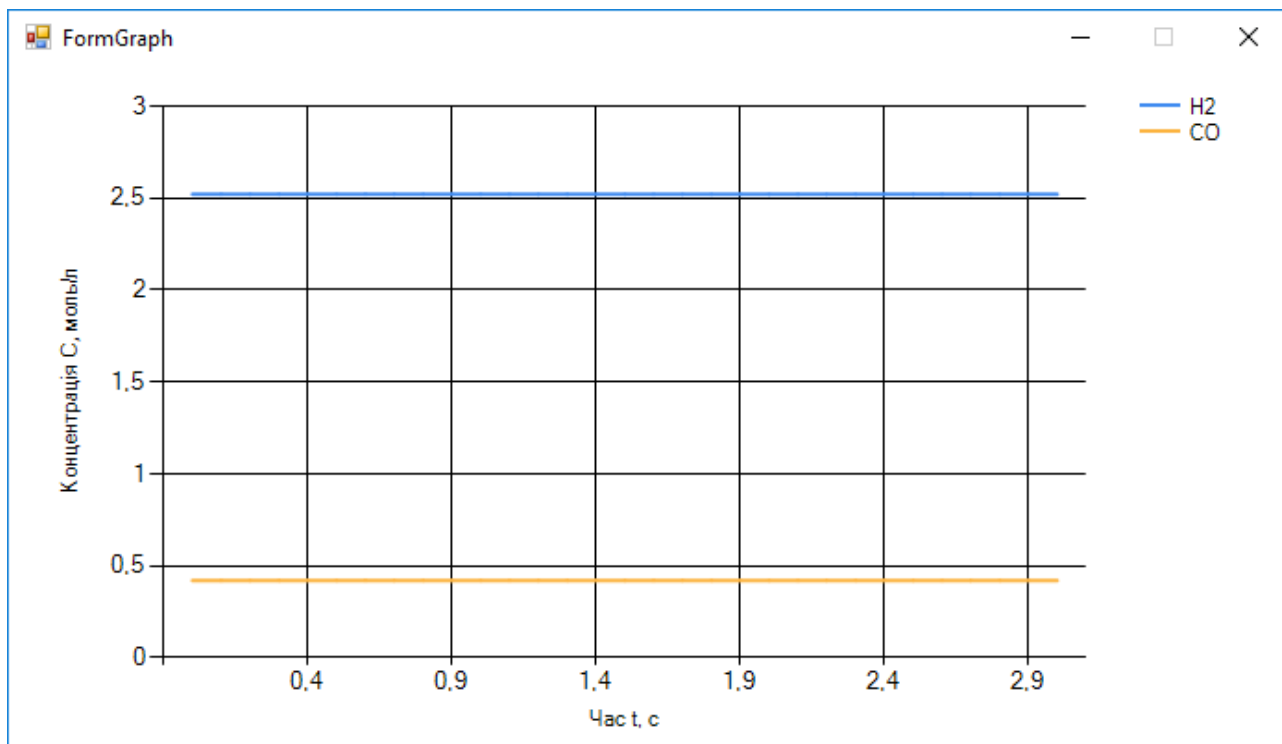


Рисунок 5.5 – Залежність концентрації CO та H₂ від часу

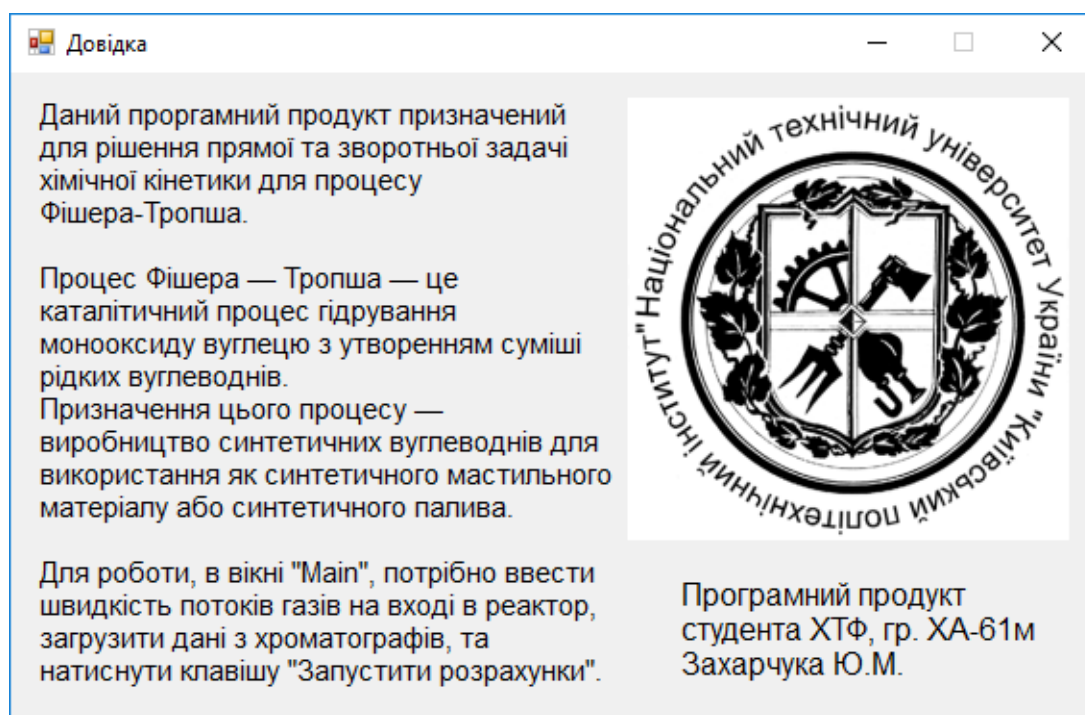


Рисунок 5.6 – Вікно довідки

Для того, щоб припинити роботу програми, слід натиснути клавішу «Вихід», або закрити основне вікно програми з назвою «Main» (рис. 5.2).

5.4 Аналіз отриманих результатів

В результаті проведених експериментів, було знайдено значення констант швидкості, за різних умов проведення реакції.

Оцінити адекватність отриманих даних можна за допомогою розрахунку відносної похибки:

$$\varepsilon = \frac{|y_{\text{розн.}} - y_{\text{експ.}}|}{y_{\text{експ.}}} \quad (5.5)$$

де $y_{\text{розн.}}$ і $y_{\text{експ.}}$ – розраховані і експериментально отримані концентрації для кожного продукту реакції відповідно.

Всього було проведено по два паралельних дослідження для 4-х різних умов проведення експерименту.

Перший експеримент: швидкість потоку CO – 10 мл/хв; швидкість потоку H₂ – 30 мл/хв; температура в реакторі – 300°C. Результати розрахунків наведені в таблицях 5.9 та 5.10.

Таблиця 5.9 – Розраховані дані для першого експерименту

i	k _i	C _i		ε
		Експ.	Розр.	
1	4,070E-6	8,43E-05	8,22E-05	2,51%
2	1,950E-7	1,08E-05	1,05E-05	2,47%
3	4,470E-8	6,61E-06	6,44E-06	2,55%
4	9,250E-9	3,66E-06	3,56E-06	2,74%
5	8,340E-10	8,81E-07	8,57E-07	2,68%
6	2,770E-10	7,81E-07	7,60E-07	2,75%
7	5,280E-11	3,98E-07	3,87E-07	2,84%

Таблиця 5.10 – Розраховані дані для першого паралельного експерименту

i	k _i	C _i		ε
		Експ.	Розр.	
1	4,01E-06	8,11E-05	7,90E-05	2,55%
2	1,99E-07	1,05E-05	1,02E-05	2,98%
3	4,46E-08	6,08E-06	5,93E-06	2,53%
4	9,81E-09	3,48E-06	3,39E-06	2,66%
5	7,18E-10	6,62E-07	6,44E-07	2,66%
6	3,13E-10	7,50E-07	7,30E-07	2,63%
7	5,96E-11	3,71E-07	3,60E-07	2,86%

Другий експеримент: швидкість потоку CO – 20 мл/хв; швидкість потоку H₂ – 60 мл/хв; температура в реакторі – 300°C. Результати розрахунків наведені в таблицях 5.11 та 5.12.

Таблиця 5.11 – Розраховані дані для другого експерименту

i	k _i	C _i		Похибка
		Експ.	Розр.	
1	9,02E-07	3,58E-05	3,49E-05	2,38%
2	1,66E-08	3,21E-06	3,13E-06	2,52%
3	2,18E-09	2,04E-06	1,99E-06	2,29%
4	2,37E-10	1,08E-06	1,06E-06	2,15%
5	9,61E-12	2,13E-07	2,08E-07	2,39%
6	1,56E-12	1,68E-07	1,64E-07	2,50%
7	1,61E-13	8,44E-08	8,22E-08	2,61%

Таблиця 5.12 – Розраховані дані для другого паралельного експерименту

i	k _i	C _i		ε
		Експ.	Розр.	
1	9,30E-07	3,68E-05	3,58E-05	2,60%
2	1,81E-08	3,46E-06	3,37E-06	2,61%
3	2,38E-09	2,18E-06	2,13E-06	2,35%
4	3,18E-10	1,41E-06	1,37E-06	2,50%
5	1,09E-11	2,33E-07	2,27E-07	2,75%
6	1,65E-12	1,70E-07	1,66E-07	2,59%
7	1,49E-13	7,43E-08	7,24E-08	2,56%

Третій експеримент: швидкість потоку CO – 10 мл/хв; швидкість потоку H₂ – 20 мл/хв; температура в реакторі – 300°C. Результати розрахунків наведені в таблицях 5.13 та 5.14.

Четвертий експеримент: швидкість потоку CO – 10 мл/хв; швидкість потоку H₂ – 30 мл/хв; температура в реакторі – 250°C. Результати розрахунків наведені в таблицях 5.15 та 5.16.

Таблиця 5.13 – Розраховані дані для третього експерименту

i	k _i	C _i		E
		Експ.	Розр.	
1	1,820 E-6	3,72E-05	3,63E-05	2,40%
2	7,330 E-8	3,95E-06	3,85E-06	2,43%
3	1,860 E-8	2,66E-06	2,59E-06	2,63%
4	4,150 E-9	1,56E-06	1,52E-06	2,49%
5	3,710 E-10	3,69E-07	3,60E-07	2,47%
6	1,460 E-10	3,84E-07	3,74E-07	2,55%
7	2,720 E-11	1,89E-07	1,84E-07	2,59%

Таблиця 5.14 – Розраховані дані для третього паралельного експерименту

i	k _i	C _i		E
		Експ.	Розр.	
1	4,58E-08	4,19E-07	4,09E-07	2,41%
2	5,41E-09	6,29E-08	6,13E-08	2,54%
3	2,62E-09	3,87E-08	3,77E-08	2,58%
4	1,09E-09	2,05E-08	2,00E-08	2,44%
5	3,32E-10	7,91E-09	7,70E-09	2,65%
6	1,60E-10	4,85E-09	4,70E-09	3,09%
7	6,64E-11	2,56E-09	2,50E-09	2,34%

Таблиця 5.15 – Розраховані дані для четвертого експерименту

i	k _i	C _i		E
		Експ.	Розр.	
1	8,290 E-9	3,08E-07	3,00E-07	2,60%
2	2,850 E-10	4,72E-08	4,60E-08	2,54%
3	4,410 E-11	3,27E-08	3,19E-08	2,45%
4	1,460 E-11	4,84E-08	4,72E-08	2,48%
5	6,360 E-13	9,42E-09	9,20E-09	2,34%
6	1,260 E-13	8,37E-09	8,20E-09	2,03%
7	3,000 E-14	8,87E-09	8,70E-09	1,92%

Таблиця 5.16 – Розраховані дані для четвертого паралельного експерименту

i	k _i	C _i		E
		Експ.	Розр.	
1	1,40E-08	4,45E-07	4,34E-07	2,40%
2	8,06E-10	1,01E-07	9,80E-08	2,97%
3	1,47E-10	7,14E-08	6,96E-08	2,52%
4	2,74E-11	5,22E-08	5,09E-08	2,49%
5	2,89E-12	2,15E-08	2,10E-08	2,33%
6	5,95E-13	1,73E-08	1,68E-08	2,89%
7	1,26E-13	1,43E-08	1,40E-08	2,10%

Як видно з результатів розрахунків, розрахована відносна похибка лежить в межах 2 - 3%, що свідчить про адекватність запропонованої моделі розрахунку констант швидкості реакцій.

5.5 Висновки за розділом

Отже, за результатами розробленого програмного модуля було вирішено зворотну задачу хімічної кінетики для процесу Фішера-Тропша, який протікав в реакторі при ізотермічному режимі. Для аналізу і оцінки отриманих даних також було розв'язано пряму задачу хімічної кінетики.

Проаналізувавши отримані дані, видно, що відносна похибка лежить в межах 2 - 3%, що свідчить про адекватність запропонованої моделі розв'язку зворотної задачі хімічної кінетики. Тому можна засвідчити, що дану модель розрахунку констант швидкості можна використовувати для дослідження процесу Фішера-Тропша.

Однак слід також зауважити, що розраховані значення констант швидкості будуть відрізнятися для різної кількості (маси або площі контакту) каталізатору, тому в подальших дослідженнях та опису процесу Фішера-Тропша слід також враховувати даний фактор.

ВИСНОВКИ

В даній роботі було розглянуто проблему рішення зворотної задачі хімічної кінетики на прикладі гетерогенного процесу синтезу вуглеводневих продуктів за схемою Фішера-Тропша.

Для вивчення даної проблеми було проведено літературні пошуки на тему хімічної кінетики та рішення зворотної задачі хімічної кінетики, а також було проведено пошук та дослідження літературних джерел за темою «Процес синтезу вуглеводневих продуктів з синтез газу за схемою Фішера-Тропша».

В результаті даної роботи виявилось, що даний процес є маловивченим, і рішення зворотної задачі для процесу Фішера-Тропша не існує. Тому дивлячись на тенденцію пошуку людством альтернативних джерел енергії та палива в останні роки, дана тема є актуальною на сьогодні.

Для дослідження даного процесу, було проведено серію експериментальних досліджень з використанням трьох типів каталізаторів на основі Co , та різних умов проведення експериментів.

Експериментальні дослідження даного процесу проводилися в Інституті Фізичної Хімії ім. Л. В. Писаржевського Національної Академії Наук України, у відділі кінетики і каталізу, згідно договору про науково-технічне співробітництво між НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського» та Інститутом Фізичної Хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України.

В результаті проведених дослідів було отримано ряд експериментальних даних, які дозволили детальніше вивчити процес, та побудувати модель рішення зворотної задачі хімічної кінетики для процесу Фішера-Тропша.

Дана модель включає в себе наступні пункти:

1. Визначити кількість і концентрації вуглеводнів з отриманих експериментальних даних. Для цього потрібно:
 - 1.1. Визначити площі піків для CO та CH_4 з хроматограми ЛХМ.

- 1.2. Визначити об'єм CO та CH₄, на виході з реактору.
- 1.3. Визначити мольні концентрації для CO та CH₄.
- 1.4. Знайти загальну кількість речовини на виході з реактору.
- 1.5. Знайти кількість та масу метану, утвореного в реакції.
- 1.6. Визначити площі піків для вуглеводневих продуктів з хроматограми Selmi.
- 1.7. Розрахувати маси, кількості, та концентрації вуглеводневих продуктів реакції.
2. Розрахувати швидкість для кожної реакції за формулою (4.6).
3. Розрахувати константу швидкості для кожної реакції, використовуючи формулу (4.8).

Розрахувавши константи швидкості реакції, можна перевірити результати розрахунків, побудувавши графік залежності концентрацій вуглеводнів від часу, використовуючи знайдені значення константи швидкості, та систему (4.7).

Для автоматизації розрахунків, було створено програмний продукт, в середовищі MS Visual Studio 2017 на мові C# з використанням технологій .NET Framework v4.6.

В результаті розрахунків, було отримано значення констант швидкості для серії з 8-и досліджень, які проводилися за 4-х різних умов:

- Умови №1: швидкість потоку CO – 10 мл/хв; швидкість потоку H₂ – 30 мл/хв; температура в реакторі – 300°C;
- Умови №2: швидкість потоку CO – 20 мл/хв; швидкість потоку H₂ – 60 мл/хв; температура в реакторі – 300°C;
- Умови №3: швидкість потоку CO – 10 мл/хв; швидкість потоку H₂ – 20 мл/хв; температура в реакторі – 300°C;
- Умови №4: швидкість потоку CO – 10 мл/хв; швидкість потоку H₂ – 30 мл/хв; температура в реакторі – 250°C.

Порівнявши експериментальні значення концентрацій вуглеводнів з розрахованими значеннями концентрацій, з використанням знайдених констант швидкості, було визначено, що запропонована модель рішення зворотної задачі хімічної кінетики є адекватною, і її можна використовувати для моделювання і подальшого дослідження процесу Фішера-Тропша. Відносна похибка розрахунків коливається в межах 2-3%.

Однак слід також зазначити, що розраховані значення констант швидкості будуть відрізнятися для різної кількості (маси або площі контакту) каталізатору, тому в подальших дослідженнях та опису даного процесу слід також враховувати даний фактор.

За результатами даної роботи, було прийнято участь в 3 конференціях, та опубліковано 5 робіт на дану тематику, які наведені у вступі.

ПЕРЕЛІК ПОСЛАНЬ

1. Безденежных А.А. Инженерні методи складання рівнянь швидкостей реакції і розрахунку кінетичних констант: навчальний посібник. – Ленінград: Хімія, 1973. – 256 с.
2. Коробов В.І., Очков В.Ф. Хімічна кінетика: введення з Mathcad / Maple / MCS: довідкове видання. – Москва: Гаряча лінія-Телеком, 2009. – 384 с.
3. Одінцов К.Ю., Брук Л.Г., Тьомкін О.Н. Статистична обробка результатів кінетичних досліджень: методичний посібник. – Москва: МІТХТ, 2000. – 52 с.
4. Губайдуллін І.М., Рябов В.В., Тихонова М.В. Застосування індексного методу глобальної оптимізації при вирішенні зворотних задач хімічної кінетики // Обчислювальні методи і програмування: електронний портал: Math-Net.Ru, том 12, випуск № 1. – 2011. 127-135 с.
5. Краснова К.М. Технология GTL – история и перспективы развития: материалы презентации. – Москва: ФГУНПП "Аэрогеология", 2006.
6. Процес Фішера-Тропша // Штучне рідке паливо. Каталіз: електронна енциклопедія. URL: https://uk.wikipedia.org/wiki/Процес_Фішера_—_Тропша (дата звернення: 02.02.2018).
7. Коледіна К. Ф., Губайдуллін І. М. Програмний комплекс для розв'язання обернених задач хімічної кінетики і його реалізація у вигляді віртуального випробувального стенду: електронний науково-технічний журнал. – Уфа, 2013. – 385-398 с.
8. Замараєв К.І. Курс хімічної кінетики: курс лекцій. – Новосибірськ: НГУ, 2004. – 311 с.
9. Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., Салищева А.А. Химическая технология нефти и газа. Конспект лекций: учебное пособие. – Томск: Томский политехнический университет, 2014. – 158 с.
10. Печуро Н.С. Капкин В.Д. Песин О.Ю. Хімія и технология синтетического жидкого топлива и газа: учебник. – Москва: Химия, 1986. – 352 с.

11. Emmett P.H. Catalysis: Hydrocarbon Synthesis, Hydrogenation and Cyclization. Reinhold, 1956.
12. Sabatier P., Sederens J.B. Nouvelles synthèses du méthane // C.R. Acad. Sci, No. 134, 1902. P. 514.
13. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. Процесс Фишера – Тропша и оксо – синтез: Соросовский образовательный журнал № 3. – Россия: 1997. – 69-74 с.
14. Нефедов Б.К. Синтезы органических соединений на основе окиси углерода: учебник. – Москва: Наука, 1978. – 224 с.
15. Козюков Е.А., Крылова А.Ю., Крылова М.В. Химическая переработка природного газа: учебник. – Москва: МАИ, 2006. 183 pp.
16. Vannice M.A. Catalytic synthesis of hydrocarbons from hydrogen-carbon monoxide mixtures over the Group VIII metals. II. Kinetics of the methanation reaction over supported metals // J. Catal.;(United States), Vol. 37, No. 3, 1975.
17. Vannice M.A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂CO mixtures over the Group VIII metals: V. The catalytic behavior of silica-supported metals // Journal of Catalysis, Vol. 50, No. 2, 1977. pp.
18. Reuel R.C., Bartholomew C.H. The stoichiometries of H₂ and CO adsorptions on cobalt: effects of support and preparation // Journal of Catalysis, Vol. 85, No. 1, 1984. pp. 63-77.
19. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. О механизме образования жидких углеводородов из СО и Н₂ на кобальтовых катализаторах // Российский химический журнал. – 2000. – № 1. – С. 43-56.
20. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. О механизме образования жидких углеводородов из СО и Н₂ на кобальтовых катализаторах: химический журнал. – Россия, 2000. – 43 с.
21. Хенрици-Оливе Г., Оливэ С., Давыдова С.Л. Химия каталитического гидрирования СО. Мир, 1987.

Файл «Form1.cs»

```

using System;
using System.Collections.Generic;
using System.ComponentModel;
using System.Data;
using System.Drawing;
using System.Linq;
using System.Text;
using System.Threading.Tasks;
using System.Windows.Forms;
using System.Windows.Forms.DataVisualization.Charting;

namespace Master_work_FT
{
    public partial class Form1 : Form
    {
        Controller controller = new Controller();

        public Form1()
        {
            InitializeComponent();

            controller.AddDB(this, "LHM", textBoxLHMDB.Text);
            controller.AddDB(this, "Selmi", textBoxSelmiDB.Text);
        }

        #region Підключення БД +
        private void buttonLHMDB_Click(object sender, EventArgs e)
        {
            openFileDialogDB.FileName = "";
            openFileDialogDB.ShowDialog();
            textBoxLHMDB.Text = openFileDialogDB.FileName;

            dataGridView1.Rows.Clear();
            controller.AddDB(this, "LHM", textBoxLHMDB.Text);
        }

        private void buttonSelmiDB_Click(object sender, EventArgs e)
        {
            openFileDialogDB.FileName = "";
            openFileDialogDB.ShowDialog();
            textBoxSelmiDB.Text = openFileDialogDB.FileName;

            dataGridView2.Rows.Clear();
            controller.AddDB(this, "Selmi", textBoxSelmiDB.Text);
        }
    }
}

```



```

}
#endregion

#region Побудова графіків +
private void buttonLHMVisualised_Click(object sender, EventArgs e)
{
    double[] x = new double[dataGridView1.RowCount];
    double[] y = new double[dataGridView1.RowCount];

    controller.ReadDataFromTable(this, "LHM", ref x, ref y);

    Model model = new Model();
    model.BuildGraph(x, y, "LHM");
}

private void buttonSelmiVisualised_Click(object sender, EventArgs e)
{
    double[] x = new double[dataGridView2.RowCount];
    double[] y = new double[dataGridView2.RowCount];

    controller.ReadDataFromTable(this, "Selmi", ref x, ref y);

    Model model = new Model();
    model.BuildGraph(x, y, "Selmi");
}
#endregion

// Розрахункова частина +
private void buttonRun_Click(object sender, EventArgs e)
{
    Form2 form2 = new Form2();

    // Розрахунок об'ємів CO та C1 з ЛХМ
    double[] x = new double[dataGridView1.RowCount];
    double[] y = new double[dataGridView1.RowCount];

    controller.ReadDataFromTable(this, "LHM", ref x, ref y);

    form2.textBoxVH2.Text = $"{controller.LHMSubstanceVolume(x, y,
"H2"):f5}";
    form2.textBoxVC0.Text = $"{controller.LHMSubstanceVolume(x, y,
"C0"):f5}";
    form2.textBoxVC1.Text = $"{controller.LHMSubstanceVolume(x, y,
"C1"):f5}";

    // Розрахунок кількості вуглеводнів з Selmi
    x = new double[dataGridView2.RowCount];
    y = new double[dataGridView2.RowCount];

```

```

        controller.ReadDataFromTable(this, "Selmi", ref x, ref y);

        double[] Value = controller.SelmiSubstanceVolume(ref x, ref y);

        for (int i = 0; i < Value.Length; i++)
        {
            form2.dataGridViewSelmiData.Rows.Add($"C{i + 1}",
            $"{Value[i]:f5}");
        }

        // Розрахунокова частина
        controller.Calculation(this, form2);
    }

    private void ExitToolStripMenuItem_Click(object sender, EventArgs e)
    {
        Close();
    }

    private void HelpToolStripMenuItem_Click(object sender, EventArgs e)
    {
        FormHelp help = new FormHelp();
        help.Show();
    }
}

```

Файл «Form2.cs»

```

using System;
using System.Collections.Generic;
using System.ComponentModel;
using System.Data;
using System.Drawing;
using System.Linq;
using System.Text;
using System.Threading.Tasks;
using System.Windows.Forms;

namespace Master_work_FT
{
    public partial class Form2 : Form
    {
        public double[,] C_t;
        public double[] t;
        public double[] CO_t;
        public double[] CH2_t;

        public Form2()
        {
            InitializeComponent();
        }

        private void Form2_Load(object sender, EventArgs e)
        {
        }

        private void buttonVisualiseProduct_Click(object sender, EventArgs e)
        {
            FormGraph formGraph = new FormGraph();
            formGraph.Name = "Графік залежності концентрації H2 та CO від часу
реакції";
            string n = null;
            formGraph.chart1.Series[0].Name = "C1";
            formGraph.chart1.Series[0].BorderWidth = 2;

            for (int i = 1; i < 7; i++)
            {
                n = "C" + (i + 1);
                formGraph.chart1.Series.Add(n);
                formGraph.chart1.Series[i].ChartType =
System.Windows.Forms.DataVisualization.Charting.SeriesChartType.Line;
                formGraph.chart1.Series[i].BorderWidth = 2;
            }

            for (int i = 0; i < t.Length; i++)

```

```

    {
        for (int j = 0; j < 7; j++)
        {
            formGraph.chart1.Series[j].Points.AddXY(t[i], C_t[i, j]);
        }
    }

    formGraph.Show();
}

private void buttonVisualiseCOH2_Click(object sender, EventArgs e)
{
    FormGraph formGraph = new FormGraph();
    formGraph.Name = "Графік залежності концентрації вуглеводневих
продуктів від часу реакції";
    formGraph.chart1.Series[0].Name = "H2";
    formGraph.chart1.Series.Add("CO");
    formGraph.chart1.Series[1].ChartType =
System.Windows.Forms.DataVisualization.Charting.SeriesChartType.Line;
    formGraph.chart1.Series[0].BorderWidth = 2;
    formGraph.chart1.Series[1].BorderWidth = 2;

    for (int i = 0; i < t.Length; i++)
    {
        formGraph.chart1.Series[0].Points.AddXY(t[i], CH2_t[i]);
        formGraph.chart1.Series[1].Points.AddXY(t[i], CCO_t[i]);
    }

    formGraph.Show();
}

private void CloseWindowToolStripMenuItem_Click(object sender,
EventArgs e)
{
    this.Close();
}

private void HelpToolStripMenuItem_Click(object sender, EventArgs e)
{
    FormHelp help = new FormHelp();
    help.Show();
}
}
}

```

Файл «Controller.cs»

```

using System;
using System.Collections.Generic;
using System.Linq;
using System.Text;
using System.Threading.Tasks;
using System.Windows.Forms;

namespace Master_work_FT
{
    class Controller
    {
        Model model = new Model();

        // Додавання БД +
        public void AddDB(Form1 form1, string type, string path)
        {
            DataGridView dataGrid;

            switch (type)
            {
                case "LHM":
                    dataGrid = form1.dataGridView1;
                    model.AddDB(dataGrid, type, path);
                    break;
                case "Selmi":
                    dataGrid = form1.dataGridView2;
                    model.AddDB(dataGrid, type, path);
                    break;
                default:
                    MessageBox.Show("Error reading DB!", "Error!");
                    break;
            }
        }

        // Визначення кількостей речовин в ЛХМ +
        public double LHMSubstanceVolume(double[] t, double[] s, string
substance)
        {
            int OutTimeIndex;
            double LimitCoefficient;
            double TransitionCoefficient;

            switch (substance)
            {
                case "H2":
                    OutTimeIndex = model.LHMOutTime(t, s, DB.LHM.OutTimeH2);
                    LimitCoefficient = 0.00001;

```

```

        TransitionCoefficient = DB.LHM.kH2;
        break;
    case "CO":
        OutTimeIndex = model.LHMOutTime(t, s, DB.LHM.OutTimeCO);
        LimitCoefficient = 0.00001;
        TransitionCoefficient = DB.LHM.kCO;
        break;
    case "C1":
        OutTimeIndex = model.LHMOutTime(t, s, DB.LHM.OutTimeC1);
        LimitCoefficient = 0.000005;
        TransitionCoefficient = DB.LHM.kC1;
        break;
    default:
        MessageBox.Show("Данного вещества нету!");
        return 0;
}

model.PeakLHMBoundaries(t, s, OutTimeIndex, LimitCoefficient, out
int IntervalStart, out int IntervalEnd);
return TransitionCoefficient * model.Area(ref t, ref s,
IntervalStart, IntervalEnd);
}

// Визначення площі піків в Selmi +
public double[] SelmiSubstanceVolume(ref double[] t, ref double[] s)
{
    int[] IntervalStart = new int[7];
    int[] IntervalEnd = new int[7];
    double[] Value = new double[7];

    model.SelmiPaekBoundaries(ref t, ref s, ref IntervalStart, ref
IntervalEnd);

    for (int i = 0; i < Value.Length; i++)
    {
        Value[i] = model.Area(ref t, ref s, IntervalStart[i],
IntervalEnd[i]);
    }

    return Value;
}

// Передача форм в модель для розрахунків +
public void Calculation(Form1 form1, Form2 form2)
{
    model.Calculation(form1, form2);
}

// Зчитування даних з таблиць DataGridView +

```

```
public void ReadDataFromTable(Form1 form1, string type, ref double[] x,
ref double[] y)
{
    switch(type)
    {
        case "LHM":
            model.ReadDataFromTable(form1.dataGridView1, ref x, ref y);
            break;
        case "Selmi":
            model.ReadDataFromTable(form1.dataGridView2, ref x, ref y);
            break;
    }
}
}
```

Файл «Model.cs»

```

using System;
using System.Collections.Generic;
using System.Drawing;
using System.Linq;
using System.Text;
using System.Threading.Tasks;
using System.Windows.Forms;

namespace Master_work_FT
{
    class Model
    {
        #region Зчитування БД +
        // Додавання БД
        public void AddDB(DataGridView dataGrid, string type, string path)
        {
            List<double> Time = new List<double>();
            List<double> Sygnal = new List<double>();
            ReadDB(path, ref Time, ref Sygnal);

            for (int i = 0; i < Time.Count; i++)
            {
                dataGrid.Rows.Add(Time[i], Sygnal[i]);

                if (type == "LHM")
                {
                    if (Time[i] > 600) break;
                }
            }
        }

        // Зчитування БД з TXT файлів
        public void ReadDB(string path, ref List<double> time, ref List<double>
sygnal)
        {
            DB data = new DB();
            data.ReadDB(path, ref time, ref sygnal);
        }
        #endregion

        #region Пошук площі піків
        // Знаходження площі піку +
        public double Area(ref double[] Time, ref double[] Signal, int
IntervalStart, int IntervalEnd)
        {
            double Area = 0;
            double DataCorrectionCoeff = 0;

```



```

// Правка даних
double[] CopySignal = Signal;
if (CopySignal[IntervalStart] < CopySignal[IntervalEnd])
{
    DataCorrectionCoeff = CopySignal[IntervalStart];
    CopySignal[IntervalStart] = 0;
}
else
{
    DataCorrectionCoeff = CopySignal[IntervalEnd];
    CopySignal[IntervalStart] -= CopySignal[IntervalEnd];
}

// Пошук площі піку
for (int i = IntervalStart + 1; i <= IntervalEnd; i++)
{
    CopySignal[i] -= DataCorrectionCoeff;
    Area += (Time[i] - Time[i-1]) * ((CopySignal[i - 1] +
CopySignal[i]) / 2);
}

return Area;
}

// Пошук часу виходу продуктів в хроматографі LHM +
public int LHMOutTime(double[] Time, double[] Signal, double OutTime)
{
    int IntervalMax = 0;
    double max = -10;

    // Пошук максимуму піку
    for (int i = 0; i < Time.Length - 1; i++)
    {
        if (Time[i] >= OutTime - 10 && Time[i] <= OutTime + 50)
        {
            if (Signal[i] > Signal[i - 1] && Signal[i] > max)
            {
                IntervalMax = i;
                max = Signal[IntervalMax];
            }
        }
    }

    return IntervalMax;
}

// Визначення границь піку в LHM +

```

```

    public void PeakLHMBoundaries(double[] Time, double[] Signal, int
IntervalMax, double LimitCoeff, out int IntervalStart, out int IntervalEnd)
    {
        IntervalStart = 0;
        IntervalEnd = 0;
        int ii = 0;

        // Пошук початку піку
        ii = IntervalMax - 1;
        while (IntervalStart < 1)
        {
            while ((Signal[ii] - Signal[ii - 1]) >= LimitCoeff ||
(Signal[ii - 1] - Signal[ii - 2]) > 0)
            {
                IntervalStart = ii - 1;
                ii--;
            }
            ii--;
        }

        ii = IntervalMax + 1;
        while (Signal[ii] == Signal[ii - 1] || (Signal[IntervalMax] -
Signal[ii]) / Signal[IntervalMax] <= 0.1)
        {
            ii++;
        }

        // Пошук кінця піку
        while ((Signal[ii] - Signal[ii + 1]) >= LimitCoeff && Signal[ii +
1] > Signal[IntervalStart]
            || (Signal[ii + 1] - Signal[ii + 2]) >= 0 && Signal[ii + 1] >
Signal[IntervalStart])
        {
            IntervalEnd = ii + 1;
            ii++;
        }
    }

    // Визначення границь окремого піку в Selmi +
    public void PeakSelmiBoundaries(double[] Time, double[] Signal, int
IntervalMax, double LimitCoeff, out int IntervalStart, out int IntervalEnd)
    {
        IntervalStart = 0;
        IntervalEnd = 0;
        int ii = 0;

        // Пошук початку піку
        ii = IntervalMax - 1;
        while (IntervalStart < 1)

```

```

    {
        while ((Signal[ii] - Signal[ii - 1]) >= LimitCoeff ||
(Signal[ii - 1] - Signal[ii - 2]) > 0)
        {
            IntervalStart = ii - 1;
            ii--;
        }
        ii--;
    }

    ii = IntervalMax + 1;
    while (Signal[ii] == Signal[ii - 1])
    {
        ii++;
    }

    // Пошук кінця піку
    while ((Signal[ii] - Signal[ii + 1]) >= LimitCoeff && Signal[ii +
1] > Signal[IntervalStart]
        || (Signal[ii + 1] - Signal[ii + 2]) >= 0 && Signal[ii + 1] >
Signal[IntervalStart]
        || (Signal[ii] - Signal[ii + 1]) > 0.001)
    {
        IntervalEnd = ii + 1;
        ii++;
    }
}

// Визначення границь піків в Selmi
public void SelmiPaekBoundaries(ref double[] t, ref double[] s, ref
int[] IntervalStart, ref int[] IntervalEnd)
{
    double LimitCoefficient = 0.0001;
    int iMax = 0;
    double max;

    max = -10;
    for (int i = 110; i < 130; i++)
    {
        if (max < s[i])
        {
            iMax = i;
            max = s[iMax];
        }
    }
    //LimitCoefficient = 0.0001;
    PeakSelmiBoundaries(t, s, iMax, LimitCoefficient, out
IntervalStart[0], out IntervalEnd[0]);

```

```

//IntervalStart[0] = 123; IntervalEnd[0] = 130;

max = -10;
for (int i = IntervalEnd[0]; i < 160; i++)
{
    if (max < s[i])
    {
        iMax = i;
        max = s[iMax];
    }
}
PeakSelmiBoundaries(t, s, iMax, LimitCoefficient, out
IntervalStart[1], out IntervalEnd[1]);
//IntervalStart[1] = 130; IntervalEnd[1] = 138;
IntervalEnd[1] += 2;

max = -10;
for (int i = IntervalEnd[1]; i < 150; i++)
{
    if (max < s[i])
    {
        iMax = i;
        max = s[iMax];
    }
}
PeakSelmiBoundaries(t, s, iMax, LimitCoefficient, out
IntervalStart[2], out IntervalEnd[2]);
//IntervalStart[2] = 140; IntervalEnd[2] = 150;

max = -10;
for (int i = IntervalEnd[2]; i < 180; i++)
{
    if (max < s[i])
    {
        iMax = i;
        max = s[iMax];
    }
}
PeakSelmiBoundaries(t, s, iMax, LimitCoefficient, out
IntervalStart[3], out IntervalEnd[3]);
IntervalStart[3] -= 8; IntervalEnd[3] += 8;
//IntervalStart[3] = 153; IntervalEnd[3] = 180;

max = -10;
for (int i = IntervalEnd[3] + 10; i < 300; i++)
{
    if (max < s[i])
    {
        iMax = i;

```

```

        max = s[iMax];
    }
}
PeakSelmiBoundaries(t, s, iMax, LimitCoefficient, out
IntervalStart[4], out IntervalEnd[4]);
//IntervalStart[4] = 355; IntervalEnd[4] = 374;

max = -10;
for (int i = 300; i < 430; i++)
{
    if (max < s[i])
    {
        iMax = i;
        max = s[iMax];
    }
}

PeakSelmiBoundaries(t, s, iMax, LimitCoefficient, out
IntervalStart[5], out IntervalEnd[5]);

max = -10;
for (int i = 500; i < t.Length - 2; i++)
{
    if (max < s[i])
    {
        iMax = i;
        max = s[iMax];
    }
}

PeakSelmiBoundaries(t, s, iMax, LimitCoefficient, out
IntervalStart[6], out IntervalEnd[6]);
}
#endregion

// Приведення числа до форми '#,## E' +
public string Round(double number)
{
    int i = 0;
    while (number <= 1)
    {
        number *= 10;
        i--;
        if (i < -100) break;
    }
    return $"{Math.Round(number, 2):f2} E{i}";
}

// Побудова графіку в окремій формі +

```

```

public void BuildGraph(double[] x, double[] y, string name)
{
    FormGraph graph = new FormGraph();

    for (int i = 0; i < x.Length-1; i++)
    {
        graph.chart1.Series[0].Points.AddXY(x[i], y[i]);
    }

    graph.chart1.Series[0].Color = Color.Red;
    graph.chart1.Series[0].Name = name;
    graph.chart1.Series[0].IsVisibleInLegend = false;
    graph.Text = name;
    graph.Show();
}

// Обрахунок кількості вуглеводнів і побудова діаграми +
public void Calculation(Form1 form1, Form2 form2)
{
    double SpeedCO = double.Parse(form1.textBoxCOv.Text);
    double SpeedH2 = double.Parse(form1.textBoxH2v.Text);
    double FlowSpeed = SpeedCO + SpeedH2;
    double V0CO = SpeedCO / FlowSpeed * DB.LHM.LoopVolume;
    double V0H2 = SpeedH2 / FlowSpeed * DB.LHM.LoopVolume;
    double ReactorTime = DB.LHM.ReactorVolume / (FlowSpeed / 60);

    double N0H2 = V0H2 / 22.4;
    double N0CO = V0CO / 22.4;
    double N0 = N0CO + N0H2;

    double nCO = double.Parse(form2.textBoxVCO.Text) /
DB.LHM.LoopVolume / 1000;
    double nH2 = double.Parse(form2.textBoxVH2.Text) /
DB.LHM.LoopVolume / 1000;
    double nC1 = double.Parse(form2.textBoxVC1.Text) /
DB.LHM.LoopVolume / 1000;

    form2.textBoxnC0.Text = $"{nCO:f4}";
    form2.textBoxnH2.Text = $"{nH2:f4}";
    form2.textBoxnC1.Text = $"{nC1:f4}";

    double sum = 0;
    double[] NCn = new double[form2.dataGridViewSelmiData.RowCount-1];
    double[] SCn = new double[form2.dataGridViewSelmiData.RowCount-1];
    double[] mCn = new double[form2.dataGridViewSelmiData.RowCount-1];
    double[] Mr = DB.SelmiData.MrCn;

    // Визначення загальної кількості речовини
    double N = (N0 - 2 * N0CO) / (1 - 2 * nCO);

```

```

// Визначення кількості CO та H2 після реакції
double NCO = N * nCO;
double NH2 = N * nH2;
double CCO = NCO / DB.LHM.LoopVolume * 100;
double CH2 = NH2 / DB.LHM.LoopVolume * 100;
NCn[0] = N * nC1;

// Зчитування даних з Селмі (записаних в таблицку в формі 2)
for (int i = 0; i < SCn.Length; i++)
{
    SCn[i] = double.Parse(form2.dataGridViewSelmiData[1,
i].Value.ToString());
}

// Визначення масс та кількості вуглеводнів
mCn[0] = NCn[0] * Mr[0];
form2.dataGridViewSelmiData[2, 0].Value = $"{NCn[0]}";
sum = NCn[0];

for (int i = 1; i < mCn.Length; i++)
{
    mCn[i] = mCn[0] * SCn[i] / SCn[0];
    NCn[i] = mCn[i] / Mr[i];
    form2.dataGridViewSelmiData[2, i].Value = $"{(NCn[i])}";
    sum += NCn[i];
}

double[] CCn = new double[7];
double[] k = Konstanta(NCn, FlowSpeed, ref CCn, CCO, CH2);

for (int i = 0; i < k.Length; i++)
{
    form2.dataGridViewSelmiData[3, i].Value = $"{(CCn[i])}";
    form2.dataGridViewSelmiData[4, i].Value = $"{(k[i])}";
}

// Побудова діаграми
for (int i = 0; i < NCn.Length; i++)
{
    form2.chart1.Series[0].Points.AddY(NCn[i] / sum * 100);
}

// Обробка даних в таблиці
for (int i = 0; i < form2.dataGridViewSelmiData.RowCount - 1; i++)
{
    form2.dataGridViewSelmiData[2, i].Value =
Round(double.Parse(form2.dataGridViewSelmiData[2, i].Value.ToString()));
}

```

```

        form2.dataGridViewSelmiData[3, i].Value =
Round(double.Parse(form2.dataGridViewSelmiData[3, i].Value.ToString()));
        form2.dataGridViewSelmiData[4, i].Value =
Round(double.Parse(form2.dataGridViewSelmiData[4, i].Value.ToString()));
    }

    // Перебір кінетики процесу
    double dt = 0.1;
    int dimension = (int)(ReactorTime / dt)+1;

    form2.t = new double[dimension];
    form2.CCO_t = new double[dimension];
    form2.CH2_t = new double[dimension];
    form2.C_t = new double[dimension, 7];

    form2.CCO_t[0] = CCO;
    form2.CH2_t[0] = CH2;
    for (int i = 0; i < 7; i++)
    {
        form2.C_t[0, i] = 0;
    }

    double w, wCO, wH2;

    for (int i = 1; i < dimension; i++)
    {
        wCO = 0;
        wH2 = 0;
        form2.t[i] = i * dt;

        for (int j = 0; j < 7; j++)
        {
            w = k[j] * Math.Pow(form2.CCO_t[i - 1], j + 1) *
Math.Pow(form2.CH2_t[i - 1], (2 * j + 3));
            form2.C_t[i, j] = form2.C_t[i - 1, j] + w * dt;
            wCO += (j + 1) * w;
            wH2 += (2 * j + 3) * w;
        }

        form2.CCO_t[i] = form2.CCO_t[i - 1] - wCO * dt;
        form2.CH2_t[i] = form2.CH2_t[i - 1] - wH2 * dt;
    }

    form2.Show();
}

// Розрахунок константи швидкості +
public double[] Konstanta(double[] NCn, double ReactorTime, ref
double[] CCn, double CCO, double CH2)

```



```

{
    double[] w = new double[7];
    double[] k = new double[7];

    for (int i = 0; i < NCn.Length; i++)
    {
        CCn[i] = NCn[i] / DB.LHM.LoopVolume;
        w[i] = CCn[i] / ReactorTime;
        k[i] = w[i] / (Math.Pow(CCO, (i + 1)) * Math.Pow(CH2, (2 * i +
3)))));
    }

    return k;
}

// Зчитування даних з таблиць +
public void ReadDataFromTable(DataGridView dataGridView, ref double[]
x, ref double[] y)
{
    for (int i = 0; i < dataGridView.RowCount - 1; i++)
    {
        x[i] = (double)dataGridView[0, i].Value;
        y[i] = (double)dataGridView[1, i].Value;
    }
}
}
}

```

Файл «DB.cs»

```

using System;
using System.Collections.Generic;
using System.Text;
using System.IO;
using System.Windows.Forms;

namespace Master_work_FT
{
    class DB
    {
        public void ReadDB(string path, ref List<double> time, ref List<double>
sygnal)
        {
            try
            {
                using (StreamReader sr = new StreamReader(path,
Encoding.Default))
                {
                    string str = null;
                    string str1 = null;
                    string str2 = null;

                    time = new List<double>();
                    sygnal = new List<double>();

                    for (int i = 0; i < 3; i++)
                        str = sr.ReadLine();

                    do
                    {
                        str = sr.ReadLine();

                        if (str.IndexOf(".") > 0)
                        {
                            str = str.Replace(".", ",");
                        }

                        str1 = str.Substring(0, 12).Trim();
                        str2 = str.Substring(12).Trim();

                        time.Add(Double.Parse(str1));
                        sygnal.Add(Double.Parse(str2));

                    } while (sr.EndOfStream == false);
                }
            }
            catch (FileNotFoundException e)

```

```

        {
            MessageBox.Show("DataBase has not found!/n/n" + e.Message,
"Error!");
        }
        catch (Exception e)
        {
            MessageBox.Show("Uncorrect DataBase!/n/n" + e.Message,
"Error!");
        }
    }

    public class SelmiData
    {
        public static double[] MrCn = new double[10]
        {
            16,
            30,
            44,
            58,
            72,
            86,
            100,
            114,
            128,
            142
        };
    }

    public class LHM
    {
        public static double OutTimeH2 = 100;
        public static double OutTimeCO = 240;
        public static double OutTimeC1 = 500;

        public static double kH2 = 1.9;
        public static double kCO = 1.6;
        public static double kC1 = 0.75;

        public static double LoopVolume = 4.5 / 1000;
        public static double ReactorVolume = 2;
    }
}

```